

Л. Н. ЗАКГЕЙМ

4

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

6559



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА 1954 ЛЕНИНГРАД

Книга содержит изложение современных представлений о структуре, свойствах и механизме формовки оксидных слоев на вентильных металлах, а также подробное описание методов расчета, способов производства, важнейших свойств и методов испытаний промышленных типов электролитических конденсаторов.

Книга предназначена для инженерно-технических работников заводов и научных работников исследовательских институтов и лабораторий, производящих, разрабатывающих и потребляющих радиодетали, а также для студентов старших курсов электротехнических и электрофизических факультетов и институтов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Электролитические конденсаторы, представляющие собой один из наиболее широко применяемых в радиоаппаратостроении типов конденсаторов, занимают в ряду радиодеталей массового применения особое место благодаря специфичности их свойств и относительной сложности производства.

Быстрое развитие радиотехники в послевоенный период привело к все возрастающему расширению производства электролитических конденсаторов. Решения правительства и Центрального Комитета Коммунистической партии о новом подъеме производства товаров народного потребления и, в частности, постановление Совета Министров СССР и ЦК КПСС „О расширении производства промышленных товаров широкого потребления и улучшении их качества“, предусматривающее увеличение выпуска радиоприемников и телевизоров в 1954 году до 3186 тысяч и в 1955 году до 4527 тысяч штук, приведет к резкому росту производства электролитических конденсаторов, что связано с необходимостью подготовки кадров для заводов и лабораторий, изготавливающих и разрабатывающих конденсаторы этого типа.

Значительный опыт, накопленный в последние годы, позволил сделать в настоящей книге попытку систематически изложить современные теоретические представления о структуре и свойствах оксидных слоев на вентильных металлах и механизме их формовки в электролитических ячейках, а также дать описание методов расчета, способов производства, важнейших свойств и методов испытаний промышленных типов электролитических конденсаторов.

Автор надеется, что появление этой книги облегчит подготовку специалистов для промышленности радиодеталей и помо-

жет конструкторам радиоаппаратуры в правильном выборе конденсаторов для различных применений.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников цехов и лабораторий заводов, производящих и потребляющих электролитические конденсаторы, научных работников исследовательских институтов, разрабатывающих радиодетали, а также на студентов старших курсов соответствующих высших учебных заведений. Последние две части книги могут быть использованы при подготовке техников, мастеров, контролеров и других работников цехов и заводских лабораторий.

За просмотр рукописи и обсуждение ряда вопросов автор выражает благодарность Е. А. Гайлиш и В. Т. Ренне и своим товарищам по работе Л. Г. Годес, Г. Д. Николаевой и Я. М. Ксендзову.

Отзывы читателей о настоящей книге, в особенности их критические замечания, будут приняты с благодарностью. Письма просьба направлять по адресу: Ленинград, Невский пр., 28, Л. О. Госэнергоиздата.

Автор

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ I

ОКСИДНЫЕ СЛОИ НА ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

	Стр.
Введение	9
Глава первая. Формовка оксидных слоев на вентильных металлах . . .	13
§ 1. Формовка оксидных слоев в электролитах, не растворяющих окись металла	—
§ 2. Формовка оксидных слоев на алюминии в электролитах, растворяющих окись металла	20
Глава вторая. Структура и физические свойства оксидных слоев на вентильных металлах	22
§ 3. Методы получения оксидных слоев в свободном состоянии	—
§ 4. Естественные оксидные слои на алюминии	25
§ 5. Структура, толщина и диэлектрическая проницаемость оксидных слоев, формованных в электролитах, не растворяющих окись металла	28
§ 6. Напряженность электрического поля в тонких оксидных слоях	38
§ 7. Электропроводность тонких оксидных слоев	39
§ 8. Диэлектрические потери в тонких оксидных слоях	41
§ 9. Структура оксидных слоев на алюминии, формованных в электролитах, растворяющих окись алюминия	42
Глава третья. Выпрямляющее действие оксидных слоев на вентильных металлах в электролитах, не растворяющих окись металла	46
§ 10. Униполярная электропроводность и выпрямляющее действие оксидных слоев	—
§ 11. Электроосмотическая теория выпрямляющего действия	49

ЧАСТЬ II

ОСНОВЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Глава четвертая. Общее описание электролитических конденсаторов . . .	55
§ 1. Технические применения тонких оксидных слоев на вентильных металлах	—
§ 2. Электролитические конденсаторы с жидким электролитом	56

§ 3. Сухие электролитические конденсаторы	59
§ 4. Габариты электролитических конденсаторов	64
§ 5. Современные электролитические конденсаторы	70
Глава пятая. Эквивалентная схема и температурно-частотные зависимости емкости и тангенса угла потерь	77
§ 6. Расчет эквивалентных схем электролитических конденсаторов . .	—
§ 7. Зависимость емкости и тангенса угла потерь сухих электролитических конденсаторов от температуры и частоты	85
Глава шестая. Тепловой расчет электролитических конденсаторов . .	95
§ 8. Расчет распределения температуры в конденсаторе цилиндрической формы	—
§ 9. Тепловой расчет малогабаритного сухого электролитического конденсатора	101
§ 10. Тепловой расчет электролитического конденсатора переменного тока	107
§ 11. Тепловой расчет электролитического конденсатора с жидким электролитом	109

ЧАСТЬ III

ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Глава седьмая. Сырьевые материалы и требования к ним	111
§ 1. Алюминий для анодов и катодов	—
§ 2. Реактивы для составления формовочных и рабочих электролитов .	113
§ 3. Волокнистые прокладки для сухих электролитических конденсаторов	117
§ 4. Резиновые материалы	119
§ 5. Заливочные массы	120
§ 6. Основные методы быстрого контроля сырьевых материалов и полуфабрикатов в производстве электролитических конденсаторов . . .	121
Глава восьмая. Очистка и искусственное увеличение поверхности анодов	128
§ 7. Различные методы увеличения поверхности анодов	—
§ 8. Влияние травления на электрические свойства конденсаторов . .	133
§ 9. Промышленные методы травления фольги для электролитических конденсаторов	136
§ 10. Нормирование анодной фольги	141
Глава девятая. Электролитические конденсаторы с жидким электролитом	143
§ 11. Изготовление, очистка и первичная формовка анодов	—
§ 12. Приготовление рабочих электролитов	154
§ 13. Уплотнение конденсаторов и вторичная формовка	157

Глава десятая. Сухие электролитические конденсаторы	161
§ 14. Подформовка и первичная формовка анодной фольги	—
§ 15. Намотка секций сухих электролитических конденсаторов	173
§ 16. Рабочие электролиты и пропитка секций	183
§ 17. Сборка и вторичная формовка конденсаторов	195
§ 18. Электролитические конденсаторы с танталовыми анодами	205
§ 19. Особенности конструкции и технологии неполярных электролитических конденсаторов и электролитических конденсаторов переменного тока	208

ЧАСТЬ IV

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Глава одиннадцатая. Основные характеристики электролитических конденсаторов	212
§ 1. Ток утечки и сопротивление изоляции электролитических конденсаторов	—
§ 2. Емкость и тангенс угла потерь электролитических конденсаторов	217
§ 3. Изменения характеристик электролитических конденсаторов при длительной эксплуатации	219
§ 4. Изменения характеристик электролитических конденсаторов при длительном хранении	225
Глава двенадцатая. Методы испытания электролитических конденсаторов	229
§ 5. Общие условия измерения характеристик электролитических конденсаторов	—
§ 6. Измерения тока утечки	230
§ 7. Измерения емкости и тангенса угла потерь	232
§ 8. Эксплуатационные испытания электролитических конденсаторов	238
Литература	241

ЧАСТЬ I

ОКСИДНЫЕ СЛОИ НА ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

ВВЕДЕНИЕ

В электролитических конденсаторах в качестве диэлектрика используется тонкий слой окисла металла, отложенный специальным электрохимическим методом на одной из обкладок конденсатора; другой обкладкой конденсатора служит электролит, в котором возможно образование и возобновление окисла металла.

Благодаря этому электролитический конденсатор всегда работает в таких условиях, в которых случайные слабые места и частичные повреждения диэлектрика не ведут к прогрессирующему его разрушению, а автоматически укрепляются и восстанавливаются. Это обстоятельство позволяет использовать диэлектрик в электролитических конденсаторах при грандиозных рабочих напряженностях электрического поля, в десятки и сотни раз превосходящих рабочие напряженности поля в диэлектриках конденсаторов всех других типов. Столь высокие напряженности поля в диэлектрике и определяют главное преимущество электролитических конденсаторов — их малые габариты по сравнению с конденсаторами других типов.

В основе разработок и технических усовершенствований электролитических конденсаторов лежат длительно ведущиеся исследования свойств оксидных слоев, откладываемых на ряде металлов при анодном окислении их в некоторых электролитах.

Характерным для этой группы металлов является образование на их поверхности более или менее тонкого слоя окисла металла при включении металла в качестве анода в электролитической ячейке, заполненной соответствующим электролитом и собранной по схеме рис. 1. Отложившийся на аноде слой окисла металла обладает диэлектрическими свойствами, вследствие чего, по мере увеличения его толщины, падение напряжения на электролитической ячейке при постоянной силе тока возрастает, или сила тока через ячейку при постоянном напряжении на ней убывает.

Характерной особенностью оксидных слоев, отложенных на аноде в процессе электрохимического окисления, является униполярная электропроводность во многих электролитах. В таких электролитах оксидные слои запирают электрический ток при анодном включении металла, покрытого оксидом, и пропускают ток при его включении в качестве катода.

Образование диэлектрических оксидных слоев с униполярной электропроводностью установлено в настоящее время для большой группы металлов, в состав которой входят: тантал, алюминий, ниобий, висмут, сурьма, магний, цинк, кадмий, цирконий, титан, вольфрам, олово, железо, серебро и кремний.

Эти металлы получили название вентильных металлов.

Характер процесса образования оксидного слоя на вентильном металле (процесса формовки), его скорость, величина максимального падения напряжения в анодном слое, толщина образующихся слоев, их свойства и структура определяются комбинацией вентильного металла и электролита.

Наилучшими характеристиками отличаются оксидные слои на тантале и алюминии, вследствие чего только эти два вентильных металла и нашли техническое применение. Однако, несмотря на лучшие характеристики и более легкую формовку, тантал из-за его дефицитности и дороговизны используется только в особых случаях, а в производстве электролитических конденсаторов широкого применения почти монопольное место занял алюминий.

Соответственно этому наиболее полно и подробно исследованы процессы формовки и свойства оксидных слоев на алюминии.

По своему влиянию на процесс формовки алюминия, на характеристики и структуру оксидных слоев на нем все электролиты могут быть разбиты на три основных группы.

К первой группе относятся многочисленные электролиты, не растворяющие или слабо растворяющие алюминий и окись алюминия. Главными представителями этой группы, широко используемыми в производстве электролитических конденсаторов, являются растворы борной кислоты, буры и лимонной кислоты. При анодном включении в таких электролитах на поверхности алюминия откладывается слой, состоящий из окиси алюминия Al_2O_3 с высокими диэлектрическими свойствами. Падение напряжения в оксидном слое при соответствующем выборе электролита достигает значений до 1500 в. При длительной формовке толщина оксидного слоя на аноде достигает равновесного значения, определяющегося напряжением формовки и лежащего в пределах от 0,01 до 1,5 мкн.

Электролиты этой группы используются в производстве

электролитических конденсаторов для создания на обкладке конденсатора слоя окисла металла, служащего диэлектриком конденсатора.

Ко второй группе относятся электролиты, не растворяющие или слабо растворяющие алюминий и хорошо растворяющие окись алюминия. К электролитам этой группы относятся серная, щавелевая, хромовая и янтарная кислоты. При анодном включении в этих электролитах в первый период формовки на поверхности алюминия образуется тонкий слой окиси алюминия Al_2O_3 , причем падение напряжения в прианодном слое, в зависимости от состава электролита и режима формовки, достигает значений от 6 до 60 в. При продолжении формовки падение напряжения в прианодном слое и сила тока через ячейку остаются постоянными, а на алюминиевом аноде продолжает наращиваться слой окиси алюминия. Длительной формовкой можно отложить значительно более толстые слои, чем в электролитах первой группы, причем при соблюдении известных предосторожностей толщина окисных слоев в этих электролитах может быть доведена до 0,5—0,6 мм. Откладываемые в электролитах этой группы „толстые“ слои отличаются значительной пористостью и состоят из гидратов окиси алюминия с примесью алюминиевых солей той кислоты, в которой ведется электролиз. В сухом состоянии эти слои отличаются довольно высокими диэлектрическими свойствами, резко ухудшающимися, однако, при увлажнении.

Оксидные слои этого типа широко применяются в технике для антикоррозионных и декоративных покрытий алюминия и его сплавов, а также в качестве термостойкой электрической изоляции алюминиевых проводов и элементов, работающих при низком напряжении.

В производстве электролитических конденсаторов оксидные слои, формованные в электролитах второй группы, могут быть использованы непосредственно в качестве диэлектрика в конденсаторах на низкие рабочие напряжения (до 30—50 в). В конденсаторах на более высокие рабочие напряжения оксидные слои этого типа используются как защитные покрытия, под которые наносится диэлектрический оксидный слой в электролитах первой группы.

К третьей группе относятся электролиты, агрессивные по отношению к алюминию и образующие легко растворимые соединения алюминия. В эту группу прежде всего входят щелочи и соляная кислота и ее соли. При анодном включении в таких электролитах алюминий растворяется и переходит в виде ионов в раствор. Падение напряжения в прианодном слое в этом процессе не превосходит нескольких вольт. Оксидного слоя на алюминии при электролизе в электролитах этой группы

не образуется. При длительном проведении процесса алюминий заметно растворяется.

Если учесть наличие на поверхности алюминия весьма тонкого слоя окиси алюминия, который всегда быстро возникает на поверхности металла на воздухе и который, в отличие от искусственно созданного оксидного слоя, называют „естественным“ или „воздушным“ оксидным слоем, то можно уяснить себе разницу в характере растворения алюминия в щелочах и хлоросодержащих растворах.

В щелочных электролитах естественный оксидный слой растворяется с образованием алюминатов. Соответственно этому поверхность алюминия оказывается незащищенной, и он равномерно растворяется в электролите.

В хлоросодержащих электролитах растворение алюминия не идет равномерно.

В присутствии воды ионы хлора также вступают в соединение с оксидным слоем, причем реакция эта не протекает столь быстро, как, например, реакция между щелочами и этим слоем. Ионы хлора, подходя к алюминиевому аноду, покрытому тонким естественным слоем окиси алюминия, разрушают его в отдельных более слабых и тонких местах. По этим местам электролит приходит в соприкосновение с алюминием, и здесь начинается бурная реакция алюминия с хлором. Соседние участки поверхности алюминия, покрытые более толстыми слоями оксида, остаются защищенными и не подвергаются воздействию хлора. Вследствие этого растворение алюминия в хлоросодержащих электролитах идет крайне неравномерно, и поверхность алюминиевого анода после электролиза в таких растворах представляет собой чередование углублений, по которым протекала реакция алюминия с хлором, с участками, оставшимися защищенными и не подвергшимися разрушению.

Следует указать, что в электролитах этой группы указанные выше процессы растворения алюминия протекают достаточно интенсивно и в отсутствие внешнего напряжения.

Электролиты третьей группы применяются в производстве электролитических конденсаторов во вспомогательных операциях: щелочи—для очистки алюминиевых анодов от поверхностных загрязнений перед формовкой, хлоросодержащие кислоты и соли—для искусственного увеличения поверхности обкладки с целью увеличения емкости конденсаторов.

Приведенная классификация является ориентировочной и схематической. Существуют электролиты, которые не укладываются строго в рамки рассмотренных трех групп. В ряде электролитов, относимых обычно к первой группе, имеются электролиты, заметно растворяющие окись алюминия. В них формовка имеет существенные отклонения от закономерностей, характерных для

электролитов первой группы, и они по существу представляют собой переход к электролитам второй группы.

Несмотря на это, даже такая схематическая классификация представляется целесообразной, так как позволяет ввести определенный порядок в изложение обширного экспериментального материала, не нашедшего еще во многих случаях удовлетворительного теоретического толкования.

Классификация электролитов по их влиянию на характер формовки и структуру оксидных слоев других вентильных металлов пока еще невозможна из-за отсутствия достаточно полных экспериментальных данных.

В настоящее время известно, что для тантала и ниобия все без исключения электролиты являются электролитами первой группы. Для других вентильных металлов изученные электролиты должны быть отнесены к первой группе, причем некоторые из них заметно растворяют металл и являются промежуточными между первой и второй группой.

В последующих главах первой части книги излагаются основные закономерности формовки вентильных металлов в различных электролитах и важнейшие результаты исследований физических и электрических свойств и структуры оксидных слоев на вентильных металлах.

Глава первая

ФОРМОВКА ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

§ 1. Формовка оксидных слоев в электролитах, не растворяющих окись металла

Формовку анодов в электролитической ячейке, изображенной на рис. 1, можно вести, поддерживая силу тока через ячейку и, следовательно, плотность тока на аноде постоянной. Для этого, по мере отложения оксидного слоя на аноде, следует выводить реостат R , компенсируя увеличение внутреннего сопротивления ячейки уменьшением сопротивления внешней цепи. При таком методе формовки вольтметр, приключенный к электролитической ячейке, будет показывать все возрастающее напряжение.

Если плотность тока не очень велика и удельное сопротивление электролита мало, то показания вольтметра будут с достаточной точностью соответствовать падению напряжения на оксидном слое, образующемся на аноде (при формовке в электролитах с большим удельным сопротивлением или при боль-

ших плотностях тока должна быть сделана поправка, учитывающая падение напряжения в электролите).

Зависимость напряжения на оксидном слое от времени при поддержании постоянной плотности тока представится кривой, изображенной на рис. 2.

Скорость формовки в этом случае характеризуется скоростью возрастания напряжения на ячейке. Из рис. 2 она может быть определена по наклону кривой к оси абсцисс.

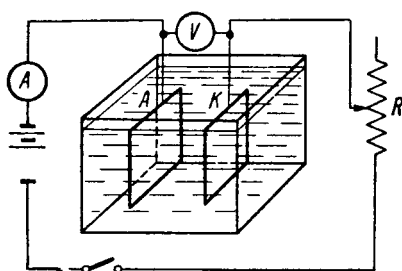


Рис. 1. Схема включения электролитической ячейки

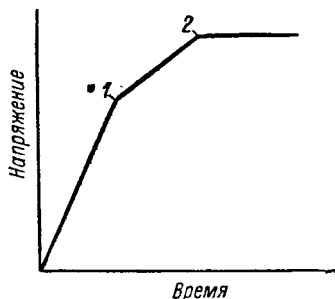


Рис. 2. Зависимость напряжения от времени при постоянной плотности тока
1—первый перегиб; 2—второй перегиб

Как видно из рисунка, в первый период формовки напряжение возрастает приблизительно линейно со временем. После того как напряжение достигает определенного значения, зависящего от комбинации вентильного металла и электролита, скорость формовки уменьшается (первый перегиб на кривой рис. 2).

При напряжении, соответствующем первому перегибу, на поверхности анода появляются мелкие искры. Это напряжение называют напряжением искрения.

При дальнейшем прохождении тока через ячейку интенсивность искрения возрастает, но формовка продолжается, и напряжение на ячейке, хотя и более медленно, но растет. После достижения определенного напряжения (второй перегиб на кривой рис. 2) интенсивность искрения становится весьма значительной, искрение сопровождается слышимым потрескиванием и заметными колебаниями напряжения в цепи электролитической ячейки. Начиная с этого момента, дальнейшая формовка практически прекращается. Напряжение, соответствующее второму перегибу на кривой рис. 2, принято называть максимальным напряжением.

Формовку анода в электролитической ячейке рис. 1 можно

вести также, поддерживая напряжение на ячейке постоянным. Для этого с самого начала опыта к зажимам ячейки прикладывают полное напряжение, до которого желательно заформовать анод. При таком ведении формовки плотность тока на аноде изменяется с течением времени. В первый момент после включения ячейки плотность тока определяется удельным сопротивлением электролита; по мере отложения оксидного слоя на аноде она убывает, стремясь к постоянному остаточному значению.

Если напряжение, при котором ведется формовка, ниже напряжения искрения, то зависимость плотности тока от времени может быть представлена кривой, изображенной на рис. 3.

По данным Л. Н. Закгейма и Г. Д. Николаевой [Л. 1], зависимость плотности тока от времени при постоянном напряжении приближенно удовлетворяет уравнению:

$$j = j_0 e^{-bt} + j_k, \quad (1)$$

где j_0 — плотность тока в момент включения ячейки,

j_k — конечная плотность тока,

b — постоянная величина и

t — время.

Как формовка при постоянной плотности тока, так и формовка при постоянном напряжении приводят к отложению на аноде тонкого сплошного слоя окиси металла, имеющего в некоторых случаях интерференционную окраску.

При изменении полярности на ячейке, даже если формовка велась в течение длительного времени, ячейка пропускает значительные токи. Таким образом, ячейка с заформованным анодом представляет собой клапан, запирающий ток в одном направлении и пропускающий в противоположном.

После достаточно длительной формовки электролитическая ячейка с анодом из клапанного металла представляет собой электрическую емкость, величина которой для каждого клапанного металла определяется только напряжением, при котором закончилась формовка, и не зависит от состава электролита и режима формовки.

Формовка протекает в соответствии с приведенными закономерностями только в таких электролитах, которые практически не растворяют оксидный слой, образующийся на аноде. Для

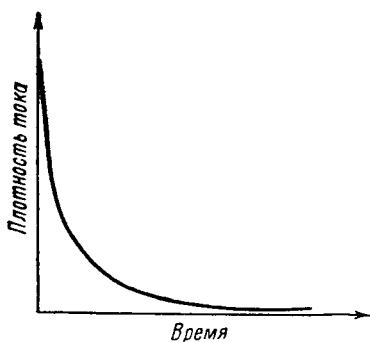


Рис. 3. Зависимость плотности тока на аноде от времени при постоянном напряжении

каждого вентильного металла существует более или менее обширная группа электролитов, не растворяющих или слабо растворяющих окись металла.

Так, например, для тантала и ниобия, как уже упоминалось, этому требованию удовлетворяют практически все водные электролиты.

Алюминий хорошо формируется в целом ряде водных растворов слабых кислот и солей, для которых логарифм концентрации водородных ионов (рН) лежит в пределах от 4 до 7,5.

К этим электролитам относятся водные растворы кислот борной (H_3BO_3) и лимонной $[\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}]$, буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), бората аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, углекислого аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$, молибдата аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$, вольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ и др.

Висмут формируется в водных растворах углекислого аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$, молибдата натрия (Na_2MoO_4) и комплексных соединений $[(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ и др.

Сурьма формируется в водных растворах сернокислого натрия (Na_2SO_4), углекислого аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$, в растворах комплексных соединений $[\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $[\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ и др.

Помимо перечисленных электролитов, вентильные металлы могут формироваться и в растворах, заметно растворяющих оксидный слой; однако в подобных растворах описанные выше закономерности формовки искажаются.

При длительной формовке в электролитах, заметно растворяющих окись металла, является характерным осаждение в электролите окиси металла или его соли и получение, при прочих равных условиях, более толстого и пористого слоя на металле, чем при формовке в растворах, не растворяющих окись металла.

Примерами таких электролитов являются: для алюминия—сернокислый натрий (Na_2SO_4), фосфорная кислота (H_3PO_4); для висмута—бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), едкий кали (KOH); для сурьмы—хромовокислый калий (K_2CrO_4), едкий натр (NaOH); для олова—концентрированная серная кислота (H_2SO_4) и т. п.

В таких электролитах максимальное напряжение зависит от плотности тока при формовке и от температуры электролита, причем оно тем меньше, чем больше плотность тока и чем выше температура.

Формовка оксидных слоев на вентильных металлах может быть осуществлена не только в водных растворах, но и в электролитах с неводными растворителями. Опыты по формовке алюминия в растворе борной кислоты в этиловом спирте и тантала в растворах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, в метиловом, этиловом, пропиловом и изоамиловом спиртах показали, что во всех этих электролитах на поверхности вентильных металлов также

откладывается оксидный слой. Толщина этого слоя не зависит от состава электролита и при одинаковом напряжении формовки равна толщине слоя, получаемого в водных электролитах.

Так же хорошо формируются вентильные металлы и в растворах многоатомных спиртов. Электролиты на основе глицерина и этиленгликоля позволяют получить при формовке тонкий слой окиси металла. Эти электролиты применяются в производстве электролитических конденсаторов.

Имеются исследования по формовке алюминия и тантала в расплавленных солях KNO_3 , $NaNO_3$ и $K_2Cr_2O_7$, показывающие, что и в этих средах при прохождении тока на аноде откладывается тонкий слой окиси металла.

При формовке в электролитах, не растворяющих окись металла, напряжение искрения сильно зависит от концентрации электролита и практически не зависит от плотности тока и температуры. Характер зависимости напряжения искрения от концентрации электролита для алюминия в растворах лимонной кислоты с добавкой молибдата аммония (а) и борной кислоты с добавкой буры (б) представлен на рис. 4 (измерения В. Т. Ренне и Л. Г. Шляхтера [Л. 2]). Данные по зависимости напряжения искрения от концентрации электролита (по измерениям Бера) для тантала в растворе серной кислоты представлены в табл. 1.

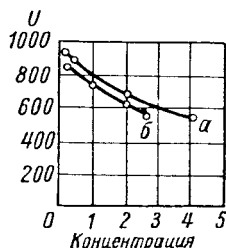


Рис. 4. Зависимость напряжения искрения на алюминии от концентрации электролита

Таблица 1

Зависимость напряжения искрения для тантала от концентрации серной кислоты

(формовка при плотности тока 1 ма/см^2 при 20°C)

Концентрация, %	Напряжение искрения, в	Концентрация, %	Напряжение искрения, в
0,0001	256	13	94
0,001	242	16	90
0,01	240	20	90
0,1	228	40	87
1	173	58	76
5	114	75	62
9	99	96	48
11	96		

Поскольку удельное объемное сопротивление электролитов зависит от концентрации, может быть установлена известная связь между напряжением искрения и удельным сопротивлением электролита.

В не очень широком интервале изменений концентрации электролита зависимость напряжения искрения от удельного сопротивления удовлетворяет уравнению:

$$U_{искр} = a \lg \rho + b, \quad (2)$$

где

ρ —удельное сопротивление электролита,
 a и b —постоянные величины.

При формовке в одном и том же электролите и при одной и той же плотности тока напряжение искрения на разных вентильных металлах имеет различные значения. В табл. 2 представлены напряжения искрения в растворе буры и борной кислоты определенной концентрации при плотности тока 2 ма/см^2 и температуре 20°C для разных вентильных металлов [Л. 3].

Таблица 2

Зависимость напряжения искрения от рода
 вентильного металла

Вентильный металл	Напряжение искрения, в
Тантал	188
Висмут	119
Сурьма	83
Алюминий	259

Максимальное напряжение не зависит также от плотности тока и температуры, поскольку изменения этих величин не влияют на растворение вентильного металла в электролите. Фактором, определяющим величину максимального напряжения, является концентрация аниона в электролите. Растворы с одинаковой ионной концентрацией, но с весьма различной общей концентрацией, дают приблизительно одинаковые значения максимального напряжения (см. табл. 3; [Л. 3]).

Существенное влияние на величину максимального напряжения оказывает род аниона. При ионной концентрации, равной $0,05$ нормальной, максимальное напряжение для тантала и алюминия в водных растворах, анионы которых не содержат металлов, приблизительно равно 450 в . Присутствие металла в анионе понижает значение максимального напряжения до некоторой величины, характерной для данного металла и почти

Таблица 3

Зависимость максимального напряжения от ионной концентрации электролита

Электролит	Общая концентрация в долях нормальной	Ионная концентрация	Максимальное напряжение, в
$\text{NH}_4\text{OH}'$	5,4	0,0111	540
$\text{Na}'\text{OH}'$	5,4	1,5	37
$\text{Na}'\text{OH}'$	0,0118	0,0111	590
$\text{CH}_3\text{COO}'\text{H}'$	3,5	0,0079	620
$\text{CH}_3\text{COO}'\text{Na}'$	3,5	0,8	266
$\text{CH}_3\text{COO}'\text{Na}'$	0,0084	0,0079	720

не зависящей от самого аниона. Наиболее резко понижают максимальное напряжение анионы, содержащие металлы: Au, Mn, Rh, Pd, Ir и Pt.

При возрастании ионной концентрации электролита максимальное напряжение убывает. Измерения во многих электролитах на тантале и алюминии показали, что отношение максимальных напряжений в растворах с 0,5-нормальной ионной концентрацией к максимальным напряжениям в растворах с 0,05-нормальной ионной концентрацией составляет приблизительно 0,49.

Влияние катионов на величину максимального напряжения незначительно. Однако можно отметить, что присутствие в катионах тех металлов, которые резко снижают максимальное напряжение, входя в состав анионов, ведет также к понижению максимального напряжения.

Скорость формовки, которая, как упоминалось выше, характеризуется наклоном кривой на рис. 2 к оси абсцисс, определяется при напряжениях ниже напряжения искрения природой вентильного металла, температурой электролита и плотностью тока. Колебания скорости формовки одного и того же вентильного металла в различных электролитах при одинаковой плотности тока и одинаковой температуре незначительны. В табл. 4 приведены данные о скорости формовки для тантала при постоянной плотности тока в различных электролитах.

Для практического выбора режима формовки в производстве электролитических конденсаторов существенное значение имеет зависимость скорости формовки от плотности тока. В табл. 5 представлена эта зависимость для алюминия в растворе лимонной кислоты с добавками молибденовокислого аммония и аммиака при температуре 95–98°С, по данным В. Т. Ренне и Л. Г. Шляхтера [Л. 2].

Таблица 4

Скорость формовки тантала при плотности тока 2 ма см^2 и температуре 0°С в различных электролитах .

Электролит	Скорость формовки при 20 в. в мин	Скорость формовки при 100 в. в мин	Скорость формовки при 140 в. в мин
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	33,0	43,5	50,5
H_2SO_4	38,4	42,0	42,0
KMnO_4	33,6	—	—
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	42,0	48,0	51,5
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	39,6	—	—

Таблица 5

Зависимость скорости формовки от плотности тока

Плотность тока, ма см^2	Скорость формовки, в мин
1	5
2	10
6	20
10	80

Этими же авторами было показано, что скорость формовки практически не зависит от концентрации электролита.

Зависимость скорости формовки от температуры электролита до настоящего времени мало исследована.

§ 2. Формовка оксидных слоев на алюминии в электролитах, растворяющих окись металла

Закономерности формовки алюминия в электролитах, хорошо растворяющих окись алюминия, как по характеру зависимости напряжения и силы тока от времени, так и по виду слоя окиси алюминия, образующегося на аноде, резко отличаются от закономерностей, рассмотренных в предыдущем параграфе.

К числу электролитов, хорошо растворяющих окись алюминия, относятся: серная кислота (H_2SO_4), хромовая кислота (H_2CrO_4), щавелевая кислота $(\text{COOH})_2$ и янтарная кислота $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)\text{COOH})$.

Степень растворения окиси алюминия в этих электролитах при формовке возрастает с увеличением концентрации и температуры растворов.

Закономерности формовки в электролитах, растворяющих окись алюминия, и свойства оксидных слоев, откладывающихся на аноде в таких электролитах, всесторонне изучены в связи с применением оксидных слоев для защиты алюминия и его сплавов от коррозии.

Если, например, вести формовку алюминия в растворе серной кислоты при постоянной плотности тока, то, как показали работы Г. В. Акимова, Н. Д. Томашова, М. И. Тюкиной и А. В. Бялобжеского [Л. 4, 5], зависимость напряжения на ячейке от времени представится кривой, изображенной на рис. 5. На этой кривой можно различить четыре участка, характеризующих различные стадии процесса формовки.

В первой стадии, продолжающейся несколько секунд, напряжение возрастает пропорционально времени. В этой стадии процесс формовки аналогичен процессу формовки в электролитах, не растворяющих окись металла.

Однако, если в электролитах, не растворяющих окись металла, линейное возрастание напряжения продолжается до возникновения пробоя оксидного слоя, в серной кислоте очень быстро начинается уменьшение напряжения (вторая стадия), связанное, повидимому, с образованием сквозных пор в оксидном слое, приводящим к уменьшению его сопротивления.

Третий участок на кривой рис. 5 характеризуется очень медленным возрастанием напряжения на ванне. В этой стадии наблюдается образование на аноде относительно толстого пористого слоя окиси алюминия. Медленное возрастание напряжения на ванне связано с удлинением пор, заполненных электролитом, и соответствующим увеличением их сопротивления.

Четвертый участок, характеризующийся резким возрастанием напряжения и заканчивающийся искровым пробоем, наблюдается только при получении слоев большой толщины (больше 100 мкм). В этой стадии процесса в порах оксидного слоя, повидимому, образуются газовые прослойки, приводящие к резкому увеличению сопротивления пор. Повышение напряжения вызывает разряд в газовой прослойке и пробой оксидного слоя.

Изменения режима формовки (плотности тока, концентрации электролита и температуры ванны) могут смещать рас-

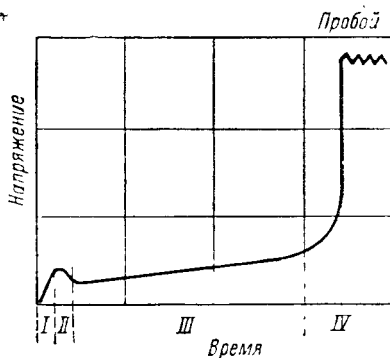


Рис. 5. Зависимость напряжения на ванне от времени при формовке алюминия в серной кислоте с постоянной плотностью тока

смотренные участки на кривой рис. 5, но не изменяют характера процесса.

Так, например, при повышении концентрации электролита и плотности тока резкий подъем напряжения (четвертый участок) и пробой наступают раньше; при тщательном охлаждении электролита и формуемого образца может быть сильно растянут третий участок, и толщина пористого оксидного слоя может достигнуть весьма больших значений (0,6 мм), причем падение напряжения на ванне достигает нескольких сотен вольт.

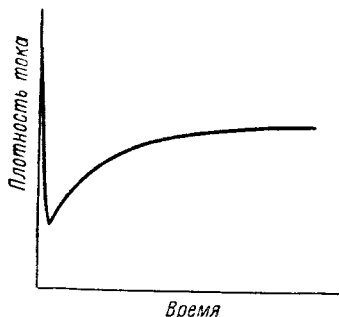


Рис. 6. Зависимость плотности тока от времени при формовке алюминия в серной кислоте постоянным напряжением

Если вести формовку алюминия в серной кислоте при постоянном напряжении, то зависимость плотности тока от времени также принципиально отличается от такой зависимости при формовке вентильных металлов в электролитах, не растворяющих окись металла.

Типичная кривая зависимости плотности тока от времени при постоянном напряжении представлена на рис. 6.

В первые несколько секунд формовки плотность тока резко падает, что соответствует первому участку

на рис. 5 и связано с образованием на поверхности алюминия тонкого сплошного слоя окиси алюминия. Вслед затем плотность тока в течение короткого времени быстро возрастает и далее остается почти постоянной.

Возрастание плотности тока связано с образованием пор в оксидном слое. Постоянство плотности тока при возрастающей толщине пористого оксидного слоя объясняется тем, что некоторое нагревание электролита в порах при прохождении тока компенсирует увеличение сопротивления из-за удлинения пор при увеличении толщины слоя.

Глава вторая

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

§ 3. Методы получения оксидных слоев в свободном состоянии

Необходимость исследования свойств и структуры оксидных слоев точными физическими методами ставит задачу получения их в свободном состоянии. Получение оксидных слоев в изолированном виде позволяет привлечь для их изучения точное

взвешивание, оптические методы определения толщины и рентгенографические и электронографические методы исследования структуры.

Однако отделение тонких оксидных слоев от металла представляет значительные трудности, и в настоящее время положительные результаты достигнуты только для оксидных слоев на алюминии.

Наиболее простым методом, использованным для отделения окиси алюминия от металла, является выплавление алюминия. Этот метод основан на том, что температура плавления окиси алюминия значительно выше температуры плавления алюминия. Однако выплавление алюминия имеет тот существенный недостаток, что при нагревании металла, покрытого оксидной пленкой, до температуры его плавления возможны химические и структурные превращения оксидного слоя.

Другим методом отделения оксидной пленки является растворение металла в составах, быстро растворяющих алюминий и мало реагирующих с окисью алюминия. В качестве таких составов могут быть применены слабые растворы соляной кислоты и ее солей. При обработке оксидированного алюминия этими составами алюминий переходит в раствор, а слой окиси алюминия выпадает в виде тонких чешуек. Фильтрацией раствора чешуйки окиси алюминия могут быть собраны и после отмывки использованы для исследования.

Возможно удаление алюминия растворением в ртути или ее соединениях. Этот метод дает те же результаты, что и растворение в соляной кислоте.

Для отделения от металла сравнительно толстых оксидных слоев, формируемых в электролитах, растворяющих окись алюминия, может быть использовано катодное включение формованной алюминиевой пластины в некоторых электролитах.

Положительные результаты получаются при катодном включении формованной алюминиевой пластины, помещенной между двумя платиновыми анодами, в ванне с электролитом из раствора 5% борной кислоты и 1% лимонной кислоты в дистиллированной воде или 5% борной кислоты и 0,2% серной кислоты в дистиллированной воде.

При плотности тока около 200 ма см^2 , через 6-8 мин. после включения, оксидный слой в таких электролитах отделяется от металла пластинами довольно крупных размеров.

Наиболее совершенным методом, пригодным для отделения как самых тонких естественных оксидных слоев, так и более толстых слоев, формируемых в электролитах, не растворяющих окись алюминия, и даже толстых слоев, формируемых в электролитах, растворяющих окись алюминия, является метод об-

работки алюминиевых пластин в сухом потоке хлористого водорода при температуре 200–250°С.

Схема прибора, применяемого для этой цели, изображена на рис. 7.

После закладки образца в стеклянную реакционную трубу система освобождается от воздуха и паров воды пропусканьем сухого водорода. Затем реакционная труба нагревается до

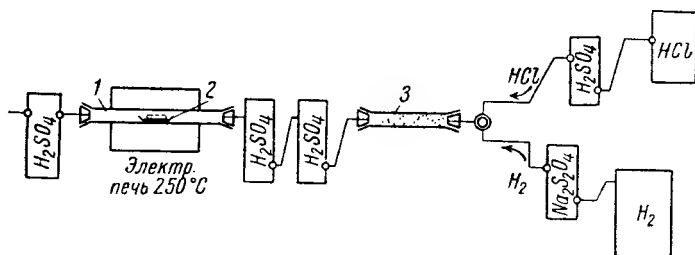
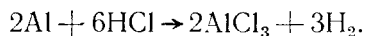


Рис. 7. Устройство прибора для отделения оксидных слоев от алюминия в потоке сухой соляной кислоты

1—стеклянная трубка; 2—лодочка с образцом; 3—силикагель

220–250°С, и через систему пропускается сухой хлористый водород до тех пор, пока весь алюминий не прореагирует с ним.

Реакция протекает по уравнению:



Поскольку температура кипения хлористого алюминия равна 183°С, он находится в газообразном состоянии и уносится потоком HCl, конденсируясь далее в холодном конце реакционной трубы.

После окончания реакции печь выключается, и изолированный оксидный слой охлаждается при пропусканьи через систему сухого водорода.

При отделении оксидных слоев этим методом удается без особых затруднений получать прозрачные пластинки с довольно большой поверхностью.

Специальными опытами на препаратах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показано, что при обработке в таком аппарате потоком сухого хлористого водорода эти вещества не подвергаются никаким структурным или химическим изменениям.

Эти опыты позволяют считать, что при отделении оксидного слоя обработка его сухим хлористым водородом не приводит к изменениям химического состава или структуры слоя.

При отделении по этому методу оксидных слоев, сформированных в электролитах, не растворяющих окись алюминия, даже

в случаях, когда слой формован на образцах очень чистого электрополированного металла, реакция соединения алюминия с хлором протекает равномерно по всей поверхности образца, а не по местам повреждения оксидного слоя. Это обстоятельство указывает на наличие в оксидном слое сквозных пор, по которым хлористый водород приходит в контакт с алюминием.

§ 4. Естественные оксидные слои на алюминии

Вследствие высокой химической активности алюминия чистая поверхность этого металла чрезвычайно быстро покрывается тонким сплошным слоем окиси алюминия при его контакте с кислородом воздуха. Присутствие этой пленки защищает алюминий от дальнейшего окисления и создает естественное антикоррозийное покрытие.

Толщина естественного оксидного слоя на алюминии зависит от чистоты металла и от условий его обработки и хранения и составляет от нескольких тысячных до нескольких десятых долей микрона.

П. Д. Данков, А. А. Кочетков и Н. А. Шишаков [Л. 6] исследовали рентгеновскими и электронографическими методами структуру естественного оксидного слоя на алюминии, полученного окислением тончайших слоев чистого металла на воздухе при комнатной температуре, и показали, что этот слой аморфен. При нагревании такого естественного оксидного слоя в вакууме до 200--300°С он кристаллизовался в решетку типа γ - Al_2O_3 .

Электронографическое исследование естественных оксидных слоев, снятых методом возгонки алюминия в хлористом водороде с алюминиевой фольги, применяемой в производстве электролитических конденсаторов, выполненное Я. М. Ксендовым, показало присутствие в этих слоях кристаллической решетки типа γ - Al_2O_3 .

Поскольку фольга при прокатке подвергается отжигу при температурах до 500°С, результаты Ксендова не находятся в противоречии с данными Данкова, Кочеткова и Шишакова. Повидимому, нагревание естественного оксидного слоя при обработке фольги приводит к тому, что он частично или полностью кристаллизуется.

А. П. Новоселов также исследовал естественные оксидные слои на алюминиевой фольге, применяемой в производстве электролитических конденсаторов. Для исследования была использована алюминиевая фольга толщиной 50 мкм с содержанием алюминия в пределах от 99,5 до 99,95%. Оксидные слои отделялись от алюминия методом удаления металла в потоке сухой соляной кислоты.

Изолированные оксидные слои взвешивались на аналитических весах, и по весу, площади и плотности определялась толщина слоя. Для плотности оксидного слоя было принято значение $3,2 \text{ г см}^3$.

Данные о влиянии чистоты алюминия и условий его окисления на толщину естественного оксидного слоя, полученные в этих опытах, сведены в табл. 6.

Толщина естественного оксидного слоя

Таблица 6

Содержание алюминия в фольге, %	Характер обработки	Толщина оксидного слоя, определяемая взвешиванием, мкм	Толщина оксидного слоя, вычисленная по емкости, мкм	Отношение "электрической" толщины к "физической" толщине, %
99,50	В состоянии поставки	0,049	0,021	42,8
99,85	То же	0,033	0,015	45,1
99,95	» »	0,012	0,0075	62,5
99,95	Нагревание при 500°C — 1 час.	0,140	0,008	7,1
99,95	» » 500°C — 10 »	0,150	0,025	16,6
99,95	» » 500°C — 20 »	0,110	0,031	28,2

Одновременно было сделано определение толщины естественного оксидного слоя по емкости электролитических конденсаторов, изготовленных из алюминиевых пластин с естественным оксидным слоем в качестве анода и полос свинцово-оловянной фольги в качестве катода. Электролитом в этих конденсаторах служил раствор бората аммония в смеси этиленгликоля и этилового спирта. Емкость конденсаторов измерялась при наложении на конденсатор напряжения постоянного тока 6 в и напряжения переменного тока 0,6 в частоты 50 гц. Измерения производились с максимальной возможной скоростью с тем, чтобы формовка не могла сколько-нибудь заметно изменить толщину естественного оксидного слоя.

Толщина естественного оксидного слоя вычислялась по формуле:

$$\delta_s = \frac{S_z}{4\pi C},$$

где

S удвоенная площадь обкладок;

z диэлектрическая проницаемость окиси алюминия, принятая равной 10, и

C измеренная величина емкости.

Значения толщины естественного оксидного слоя, вычисленные по значению емкости, указаны в четвертом столбце табл. 6.

Как видно из таблицы, разница в значениях толщины, определенной взвешиванием и вычисленной по величине емкости, настолько велика, что она никак не может быть объяснена неточностью принятых значений плотности и диэлектрической проницаемости или погрешностями измерений.

Разница в значениях „физической“ и „электрической“ толщины естественного оксидного слоя с достаточной убедительностью говорит о неоднородности этого слоя.

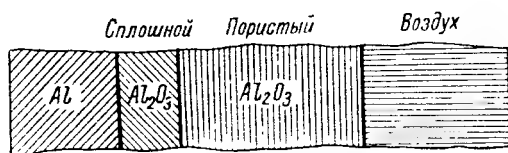


Рис. 8. Разрез естественного оксидного слоя на алюминии

Схематически структура естественного оксидного слоя на алюминии (рис. 8) должна быть представлена последовательным соединением тонкого диэлектрического слоя окиси алюминия, определяющего емкость, и в большинстве случаев более толстого пористого слоя окиси или гидроокиси алюминия, поры которого при измерении емкости заполняются электролитом; вследствие этого он представляет собой только некоторое добавочное последовательное сопротивление в конденсаторе.

Как видно из таблицы, отношение толщины „электрического“ оксидного слоя к общей толщине естественного оксидного слоя, в зависимости от условий обработки алюминия, колеблется в пределах от 7 до 60%.

Поскольку алюминиевая фольга применяется в производстве электролитических конденсаторов для изготовления катодов, присутствие на ее поверхности естественного оксидного слоя с такой структурой может существенно сказываться на свойствах конденсаторов. В особенности сильное влияние естественный оксидный слой будет оказывать на емкость электролитических конденсаторов на низкие рабочие напряжения, в которых толщина оксидного слоя, формованного на аноде, сравнима с „электрической“ толщиной естественного оксидного слоя.

Это влияние будет проявляться как в уменьшении емкости конденсатора из-за последовательного включения диэлектри-

ческого слоя на катоде, так и в увеличении тангенса угла потерь из-за включения добавочного последовательного сопротивления пропитанной электролитом пористой части естественного оксидного слоя.

§ 5. Структура, толщина и диэлектрическая проницаемость оксидных слоев, формованных в электролитах, не растворяющих окись металла

Наиболее существенным вопросом с точки зрения теории вентильного действия оксидных слоев является вопрос о наличии и размерах пор в оксидных слоях, образованных анодным окислением.

Микрофотографии, полученные Малем [Л. 7] в электронном микроскопе при увеличении в 40 000 раз на оксидном слое, формованном в растворах боратов, показывают наличие участков различной толщины, причем более тонкие участки лишены структуры, а более толстые участки пронизаны сетью мелких пор.

Исследования свободных оксидных слоев, формованных в электролитах, не растворяющих окись алюминия, при напряжениях от 5 до 50 в, выполненные Я. М. Ксендзовым при помощи электронного микроскопа, приводят к выводу, что в этих слоях не наблюдается пор даже при наибольших увеличениях, достигаемых электронным микроскопом.

При фокусировании электронного пучка на исследуемом оксидном слое, он дает первоначально равномерное затемнение экрана. Однако в течение очень короткого времени картина на экране микроскопа меняется; в оксидном слое появляется структура в виде светлых и темных пятен, аналогичная полученной на микрофотографии Маля.

Изменения структуры оксидного слоя во время наблюдения вызваны кристаллизацией вследствие сильного нагревания из-за поглощения электронных лучей. Образующиеся кристаллы вырастают вертикально, создавая между собою углубления, воспринимаемые наблюдателем как поры в оксидном слое.

Таким образом, исследования оксидных слоев толщиной до 0,05 $\mu\text{кн}$, формованных на алюминии в электролитах, не растворяющих окись алюминия, не позволяют установить наличия в них пор, имеющих диаметр, превышающий разрешающую силу электронного микроскопа. Можно только предполагать, что диаметр пор в таких оксидных слоях лежит за пределами разрешающей силы электронного микроскопа, т. е. имеет размеры меньше 0,005 $\mu\text{кн}$.

Исследования кристаллической структуры оксидных слоев, отложенных на алюминии при анодном окислении в электро-

литах, не растворяющих окись металла, производились рентгенографическими и электронографическими методами.

В. Бюргерс, А. Клаассен и И. Цернике [Л. 8] формовали алюминий в растворе 100 г борной кислоты и 2 г буры в 1 л воды при температуре около 100 С и напряжении 500 в. Оксидный слой отделялся от алюминия растворением металла в слабой соляной кислоте.

Сопоставление рентгенограмм для оксидного слоя, полученного формовкой, и чистого препарата Al_2O_3 показало, что оксидный слой имеет кристаллическую структуру $\gamma-Al_2O_3$.

Эти же исследователи рентгенографически определили кристаллическую структуру оксидных слоев, формованных на цирконе, титане и тантале. Для циркона установлена моноклинная структура ZrO_2 , для титана—тетрагональная TiO_2 (анатаз) и для тантала— Ta_2O_5 .

Произведенный Е. Фервеем [Л. 9] анализ рентгенограмм, полученных Бюргерсом, привел к заключению, что образующийся при анодном окислении алюминия слой имеет структуру $\gamma'-Al_2O_3$.

П. Д. Данков и Д. В. Игнатов [Л. 10, 11 и 12] в ряде работ показали возможность получения тонкого оксидного слоя на чистом алюминии в кислородном газовом разряде на аноде и катоде. Электронографическое исследование оксидных слоев, возникающих в газовом разряде на аноде, показало, что они представляют собой аморфную окись алюминия, аналогичную полученной при длительном окислении алюминия на воздухе. При удлинении времени окисления в разряде до 30—40 мин. в электронограммах появляются наиболее сильные линии, соответствующие структуре $\gamma'-Al_2O_3$. В электронограммах слоев, полученных на катоде, установлена серия колец, соответствующих кубической кристаллической решетке с постоянной $a = 3,95 \text{ \AA}$.

Анализ электронограмм оксидного слоя, полученного на катоде в кислородном разряде, приводит к установлению структуры $\gamma'-Al_2O_3$.

Полученные Данковым и Игнатовым результаты, помимо установления нового метода окисления алюминия, представляют существенный интерес еще и потому, что позволяют сделать некоторые предположения о механизме окисления алюминия.

То обстоятельство, что оксидный слой в газовом разряде возникает как на аноде, так и на катоде, причем на катоде этот слой имеет более упорядоченную структуру, свидетельствует о том, что электрическое поле является вторичным фактором в механизме окисления, так как на катоде оно должно

было бы препятствовать перемещению понов алюминия и кислорода в решетке Al_2O_3 .

Повидимому, становится возможным предположение о диффузионном переносе нейтральных частиц алюминия и кислорода, определяющем наращивание слоя окиси алюминия.

Я. М. Ксендзов, снимая электронограммы тонких оксидных слоев, формованных в различных электролитах, не растворяющих окись алюминия, изолированных в потоке сухого хлористого водорода, установил, что независимо от состава электролитов они либо аморфны, либо представляют собой сочетание аморфной фазы со слабо выраженными элементами кубической кристаллической решетки, соответствующей γ или $\gamma'-Al_2O_3$. В этом исследовании показано, что повышение температуры электролита при формовке до $100^\circ C$ вызывает появление в электронограммах дифракционных колец, соответствующих кубической кристаллической решетке.

Таким образом, проведенные до настоящего времени исследования показывают, что оксидный слой на алюминии, образующийся как при анодном окислении в электролитах, не растворяющих окись алюминия, так и в весьма чистых условиях в кислородном газовом разряде на аноде и катоде, представляет собой сплошную пленку Al_2O_3 , являющуюся либо чисто аморфным образованием, либо сочетанием аморфной фазы с более или менее сильно выраженными кристаллическими элементами, имеющими структуру $\gamma'-Al_2O_3$.

Установление зависимости толщины оксидных слоев на вентильных металлах от напряжения формовки и величины их диэлектрической проницаемости имеет существенное значение для расчета емкости электролитических конденсаторов.

Диэлектрическая проницаемость и зависимость толщины от напряжения формовки для оксидных слоев на тантале, висмуте, сурьме, цирконе и вольфраме были определены следующим методом [Л. 3].

Откладывающийся на вентильном металле при формовке оксидный слой после достижения определенной толщины приобретает интерференционную окраску. По мере возрастания толщины оксидного слоя цвет его изменяется, причем весь спектр цветов повторяется три или четыре раза, после чего оксидный слой получает мутновато-серую окраску, уже больше не зависящую от его толщины.

Возникновение и изменение окраски оксидных слоев является следствием интерференции световых лучей, отражающихся от поверхности прозрачного оксидного слоя и от поверхности вентильного металла.

Толщина слоя воздуха, для которого показатель преломления $n=1$, известна для каждого цвета в спектре каждого

порядка. Так как показатель преломления оксидных слоев отличен от единицы и равен $n = \sqrt{\varepsilon_{oxm}}$, то толщина оксидных слоев, имеющих тот же цвет в спектре того же порядка, в $n = \sqrt{\varepsilon_{oxm}}$ раз меньше толщины соответствующего слоя воздуха.

Таким образом, по интерференционной окраске оксидного слоя на металле и значению ε_{oxm} может быть определена истинная толщина слоя.

Произведение истинной толщины слоя на показатель преломления $\delta' = \delta \sqrt{\varepsilon_{oxm}}$ называют относительной оптической толщиной слоя.

Наблюдения за сменой интерференционных цветов при формовке вентиляных металлов разными напряжениями показали, что относительная оптическая толщина слоя пропорциональна напряжению формовки и не зависит от состава электролита.

Таким образом,

$$\delta \sqrt{\varepsilon_{oxm}} = C_{oxm} U_{\phi}, \quad (3)$$

где C_{oxm} — постоянная величина и U_{ϕ} — напряжение формовки.

Проведенные одновременно измерения зависимости емкости формованных анодов определенного размера от напряжения формовки показали, что емкость обратно пропорциональна напряжению формовки. Поскольку емкость пропорциональна отношению диэлектрической проницаемости к толщине диэлектрика, то полученная закономерность может быть выражена уравнением:

$$\frac{\delta}{\varepsilon_{\phi,1}} = C_{\phi,1} U_{\phi}, \quad (4)$$

где $C_{\phi,1}$ — также постоянная величина.

Если положить

$$\varepsilon_{oxm} - \varepsilon_{\phi,1} = \varepsilon, \quad (5)$$

что справедливо в случае, когда поляризация оксидного слоя определяется только смещением связанных электронов, то из уравнений (3) и (4) получим:

$$\varepsilon = \left(\frac{C_{oxm}}{C_{\phi,1}} \right)^2. \quad (6)$$

Величины C_{oxm} и $C_{\phi,1}$ определяются по графическим зависимостям относительной оптической толщины и $\frac{\delta}{\varepsilon_{\phi,1}}$ — от напря-

жения формовки. По значениям этих величин вычисляется диэлектрическая проницаемость оксидного слоя.

Однако предположение о равенстве $\varepsilon_{\text{опт}} = \varepsilon_{\text{эл}}$ требует в каждом случае экспериментального подтверждения.

Для окислов тантала, висмута, сурьмы и циркона это подтверждение было получено измерением диэлектрической проницаемости химически чистых порошков окислов Ta_2O_5 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 и ZrO_2 .

Определение диэлектрической проницаемости порошков этих окислов производилось методом подбора такого соотношения смеси ацетона ($\varepsilon = 21,5$) и толуола ($\varepsilon = 2,33$), при котором добавление в смесь порошка окисла не изменяет ее диэлектрической проницаемости. При соблюдении этого условия диэлектрическая проницаемость смеси жидкостей равняется диэлектрической проницаемости порошка окисла.

Сопоставление значений диэлектрической проницаемости, определенной из уравнения (6) и методом смесей, приведено в табл. 7.

Таблица 7

Диэлектрическая проницаемость Ta_2O_5 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , ZrO_2 , WO_3

Диэлектрическая проницаемость	Окислы металлов				
	Ta_2O_5	Bi_2O_3	Sb_2O_3	ZrO_2	WO_3
ε	11,6	18,1	9,7	12,3	17,3
ε_c	11,6	18,2	10,1	12,5	—

В этой таблице ε — величина, определенная из уравнения (6), а ε_c — методом смесей.

Хорошее совпадение значений диэлектрической проницаемости оксидов, полученных анодным окислением и химическим способом, свидетельствует, во-первых, об их идентичности, и во-вторых, о правильности предположения о чисто электронной поляризации этих окислов.

Пользуясь установленными значениями диэлектрической проницаемости, можно по уравнениям (3) и (4) определить зависимость толщины оксидного слоя от напряжения формовки.

Такие определения показывают, что толщина оксидного слоя на тантале, висмуте, сурьме, цирконе и вольфраме, формованного в течение достаточно длительного времени в любом из электролитов, не растворяющих окись металла, прямо пропорциональна напряжению формовки:

$$\delta = aU_{\text{ф}}. \quad (7)$$

Коэффициент пропорциональности a в этом уравнении определяется природой вентильного металла и не зависит от состава электролита, если последний не растворяет и не гидратирует окиси металла.

Определение таким же способом диэлектрической проницаемости оксидного слоя на алюминии оказалось невозможным вследствие того, что диэлектрическая проницаемость окислов алюминия зависит от структуры и происхождения окисла, электрическая поляризация окислов алюминия не определяется одним только смещением связанных электронов.

Измерения показателя преломления оксидных слоев на алюминии по углу полной поляризации, выполненные Р. М. Фридляндом и Б. В. Дерягиным [Л. 13], дали для слоев, формованных в 0,5% растворе фосфорнокислого аммония, $n = 1,61$. Пользуясь этим значением показателя преломления, те же авторы в другой работе [Л. 14] измерили зависимость толщины оксидного слоя на алюминии от напряжения формовки по изменению коэффициента отражения образца алюминия с зеркальной поверхностью, формованного в 0,5% растворе фосфорнокислого аммония при различных напряжениях.

В этих измерениях для интервала напряжений формовки от 5,4 до 172 в установлена прямая пропорциональность между толщиной оксидного слоя и напряжением формовки. Таким образом, и для оксидных слоев на алюминии соблюдается закон:

$$\delta = aU_{\phi}.$$

Величина a в этом соотношении по измерениям упомянутых авторов оказалась равной $1,17 \cdot 10^{-7}$ см/в, если δ выражено в см и U_{ϕ} — в вольтах.

Более подробно зависимость толщины оксидных слоев на алюминии от напряжения формовки, при формовке в электролитах различного состава, исследовал А. П. Новоселов.

В этом исследовании образцы гладкой полированной алюминиевой фольги с содержанием алюминия 99,95% формовались в растворе 0,25 г буры в 1 л дистиллированной воды при 20°С, в растворе 6 г борной кислоты и 0,25 г буры в 1 л дистиллированной воды при 20°С и в растворе 30 г борной кислоты и 0,125 г буры в 1 л дистиллированной воды при 60°С.

Формовка производилась при различных напряжениях в интервале от 20 до 800 в. После формовки оксидные слои изолировались путем возгонки алюминия в потоке сухого хлористого водорода, и взвешиванием на аналитических весах определялся вес оксидного слоя, откладывающегося на единице поверхности фольги при каждом значении напряжения формовки, в каждом электролите.

Для вычисления зависимости толщины оксидного слоя от напряжения формовки были измерены плотности оксидных слоев, формованных в различных электролитах. Измерения плотности производились пикнометрическим методом на порошках, полученных растиранием оксидных слоев, снятых с алюминия после формовки в различных электролитах (см. табл. 8).

Плотность оксидных слоев на алюминии

Таблица 8

Условное обозначение состава	Состав электролита	Температура ванны, С	Плотность оксидного слоя, г/см ³
I	0,25 г буры в 1 л дистиллированной воды	20	2,69
II	6 г борной кислоты и 0,25 г буры в 1 л дистиллированной воды . .	20	3,25
III	30 г борной кислоты и 0,125 г буры в 1 л дистиллированной воды . .	60	2,81

Пользуясь значениями плотности, можно было вычислить толщину оксидного слоя по формуле:

$$\delta = \frac{p}{S \rho}, \quad (8)$$

где

p —вес оксидного слоя в г;

S —площадь оксидного слоя в см² и

ρ —плотность оксидного слоя в г/см³.

Зависимость толщины оксидного слоя на алюминии от напряжения формовки для различных электролитов, определенная указанным способом, приведена на рис. 9.

Как видно из рис. 9, прямая пропорциональность между толщиной оксидного слоя и напряжением формовки подтверждается для всех трех электролитов. Однако наклон прямой к оси абсцисс для электролитов, содержащих борную кислоту, значительно меньше, чем для электролита, содержащего только буру, что соответствует меньшим значениям толщины оксидного слоя при одинаковом напряжении формовки.

Одновременно с определением зависимости толщины оксидных слоев от напряжения формовки были произведены измерения емкости оксидных слоев на тех же образцах алюминия, формованных в тех же электролитах. Измерения емкости производились при частоте 50 гц. По значениям емкости и толщины оксидного слоя была вычислена величина диэлектрической проницаемости.

В табл. 9 сопоставлены полученные в этих измерениях емкости на единицу поверхности, толщины оксидных слоев и диэлектрические проницаемости. В последнем столбце таблицы приведены значения коэффициента a в уравнении $\delta = aU_{\phi}$. Состав электролитов указан римскими цифрами в соответствии с табл. 8.

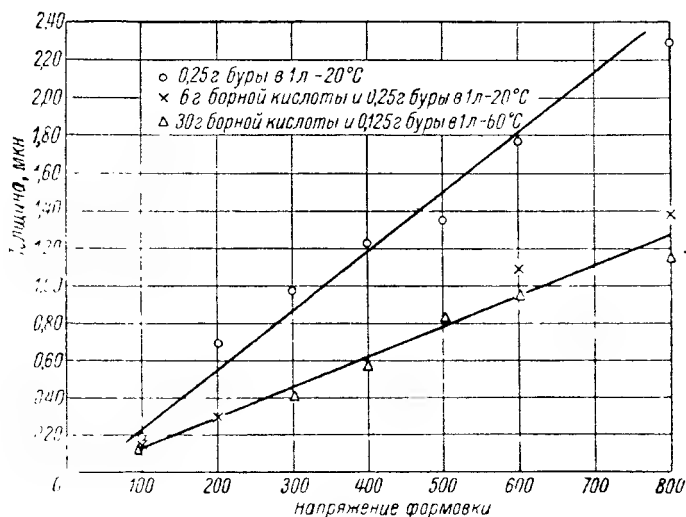


Рис. 9. Зависимость толщины оксидного слоя на алюминии от напряжения формовки

Данные этого исследования показывают, что при одинаковой емкости на единицу поверхности толщина оксидного слоя, определенная по весу и плотности, для различных электролитов имеет разные значения. Так, например, толщина слоев, формованных в электролите состава I, при всех напряжениях приблизительно в два раза больше толщины слоев, формованных в электролитах II и III.

Поскольку трудно допустить, что изменение состава электролита приводит к увеличению диэлектрической проницаемости в два раза, следует считать, что в электролите состава I (раствор буры) имеет место частичное растворение окиси алюминия, вследствие чего на поверхности диэлектрического слоя образуется рыхлый, пористый слой окиси алюминия, как это имеет место в растворах серной и щавелевой кислот. На такой характер оксидного слоя, формованного в растворе буры, указывает и более низкое значение плотности, определенное для этого слоя (см. табл. 8).

Таблица 9

Толщина, емкость и диэлектрическая проницаемость оксидных слоев на алюминии

Напряже- ние форм- овки, в	Толщина, вычислен- ная по весу и плот- ности, <i>мкм</i>			Емкость на единицу поверхности, <i>мкф/см²</i>			Диэлектриче- ская прони- цаемость		<i>a · 10⁷</i>		
	Условные обозначения составов										
	I	II	III	I	II	III	II	III	II	III	
100	0,18	0,15	0,17	0,058	0,057	0,051	9,7	9,6	1,5	1,7	
200	0,70	0,30	0,30	0,028	0,030	0,026	10,0	9,4	1,5	1,5	
300	0,97	—	0,40	0,020	—	0,020	—	8,9	—	1,3	
400	1,23	—	0,59	0,014	0,015	0,014	—	9,5	—	1,5	
500	1,35	—	0,82	—	—	0,012	—	10,8	—	1,6	
600	1,77	1,09	0,94	0,010	0,010	0,010	12,0	10,8	1,8	1,6	
800	2,29	1,39	1,15	0,008	0,007	0,007	11,3	9,2	1,7	1,4	
Среднее значение	—	—	—	—	—	—	10,7	9,7	1,6	1,5	

Оксидные слои, формованные в растворах, содержащих борную кислоту и имеющих слабокислую реакцию, повидимому, однородны по структуре и представляют собой сплошные диэлектрические покрытия на металле.

Соответственно этому вычисление значения диэлектрической проницаемости производилось только для оксидных слоев, формованных в электролите, содержащем борную кислоту (составы II и III).

На основании данных табл. 9, для оксидных слоев на алюминии, применяемых в производстве электролитических конденсаторов, следует принять значение $\varepsilon = 10$, и для коэффициента пропорциональности между толщиной и напряжением формовки $a = 1,55 \cdot 10^{-7}$ см/в.¹

В табл. 10 сопоставлены значения коэффициентов a в уравнении $\delta = aU_\phi$ для некоторых вентильных металлов.

Таблица 10

Вентильный металл	Коэффициент $a \cdot 10^7$
Тантал	0,82
Ниобий	3,76
Алюминий	1,55

¹ Приведенные в работах Гюнтершульце и Бетца [Л. 3] значения $\varepsilon = 7,45$ и $a = 1,05 \cdot 10^{-7}$ получены из расчета, в котором для плотности оксидного слоя произвольно принято значение $\rho = 4$ г/см³, что не подтверждается опытом.

Зависимость коэффициента α от температуры в широком интервале температур могла быть исследована при формовке в расплавленных солях.

На кривых рис. 10, а и б приведены зависимости толщины оксидных слоев от температуры электролита в интервале тем-

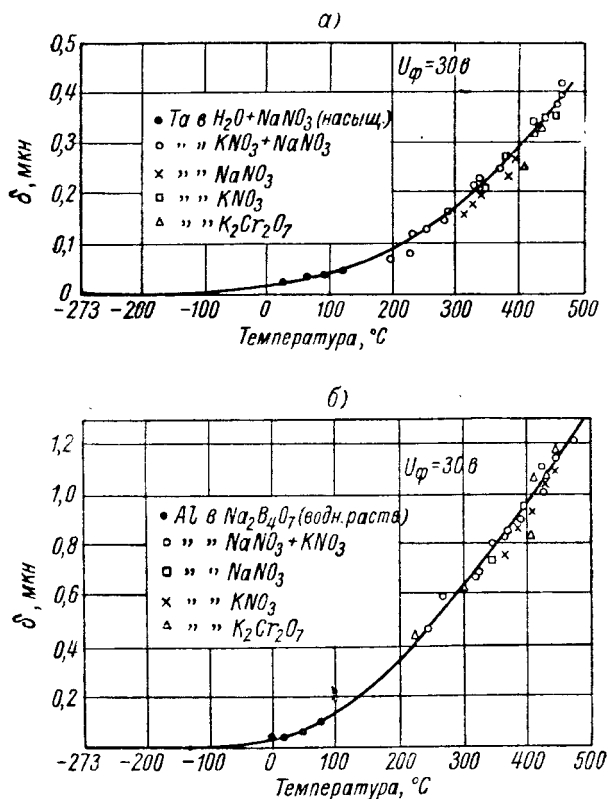


Рис. 10. Зависимость толщины оксидного слоя δ от температуры: а — для тантала и б — для алюминия

ператур от 0 до 500°С (по Грюнерту). Формовка при температурах до 100°С производилась в водных растворах: для тантала — $NaNO_3$, для алюминия — $Na_2B_4O_7$ а при температурах от 200 до 500°С в расплавленных солях: $KNO_3 + NaNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 и $K_2Cr_2O_7$. Эти исследования показали, что после длительной формовки толщина слоя и при высоких температурах пропорциональна напряжению формовки и не зависит от состава электролита.

Зависимость толщины слоя после длительной формовки от температуры хорошо передается уравнением:

$$\delta = AT^2 e^{-\frac{C}{T}}, \quad (9)$$

где

T — абсолютная температура и
 A и C — постоянные величины.

§ 6. Напряженность электрического поля в тонких оксидных слоях

Поскольку толщина оксидного слоя на вентильном металле после длительной формовки пропорциональна напряжению формовки, следует считать, что значение напряженности электрического поля в оксидном слое, устанавливающееся в конце формовки, является предельным равновесным значением. При этом значении напряженности поля оксидный слой в электролите может существовать неопределенно долгое время, не претерпевая изменений. Значение напряженности поля в оксидных слоях в конце формовки может быть вычислено как величина, обратная коэффициенту α в уравнении (7).

В табл. 11 приведены значения напряженности поля в конце формовки для ряда вентильных металлов.

Таблица 11

Напряженность поля в оксидных слоях

Вентильный металл	Напряженность поля в конце формовки, в е.с.м
Тантал	$12,2 \cdot 10^6$
Алюминий	$6,5 \cdot 10^6$
Ниобий	$2,7 \cdot 10^6$

Данные табл. 11 показывают, что равновесные значения напряженности электрического поля в оксидных слоях на тантале и алюминии чрезвычайно высоки.

Представляет интерес сопоставление напряженностей поля, приведенных в табл. 11, с напряженностями поля, при которых происходит пробой тонких оксидных слоев между двумя металлическими электродами.

При проведении опытов по пробое тонких оксидных слоев для получения правильных и воспроизводимых результатов чрезвычайно существенно, чтобы электроды плотно прилегали к оксидному слою и между ними и диэлектриком не образовывалось бы даже очень тонкого воздушного зазора.

Одним из электродов, удовлетворяющих этому требованию, является металл, на который нанесен оксидный слой: в качестве второго электрода могут быть использованы ртуть или тонкий слой металла, нанесенный на поверхность оксидного слоя распылением.

Опыты показали, что в слоях окиси тантала с ртутным электродом получают хорошо воспроизводимые значения пробивных напряжений. Измерения, произведенные Юстом [Л. 15] на слоях толщиной до 0,25 $\mu\text{кн}$ в вакууме, дали для напряженности электрического поля при пробое, когда анодом служил тантал, а катодом капля ртути, значения $2,0 \cdot 10^6$ в/см.

Получить таким же способом надежные результаты на слоях окиси алюминия не удается. При нанесении второго электрода распылением металла возникает короткое замыкание; при использовании в качестве второго электрода ртути получаются сильно разбрасывающиеся и неустойчивые значения пробивного напряжения, что, повидимому, связано с наличием дефектных мест в оксидном слое на алюминии.

Определение напряженности поля при пробое в слое окиси алюминия было произведено А. Гюнтершюльце [Л. 3] на образцах, составленных сложением двух формованных пластин. При таком изготовлении образцов совпадение дефектных мест в двух слоях, сложенных последовательно, практически исключено. Измеренная таким образом напряженность электрического поля при пробое в тонких слоях окиси алюминия оказалась равной $3,9 \cdot 10^6$ в/см.

Сопоставление значений электрической прочности при пробое оксидных слоев между металлическими электродами с напряженностью поля в оксидном слое в электролите показывает, что в последнем случае электрическая прочность значительно выше. Повидимому, эта повышенная электрическая прочность при анодном включении в электролите связана с тем, что развитие пробоя в этих условиях затруднено, так как появление какого-либо дефектного места или сквозного отверстия в диэлектрике тотчас же ликвидируется усиливающейся в этом месте формовкой.

По этой же причине возможно техническое использование оксидных слоев, работающих в электролите при анодном включении, при напряженностях поля, очень близких к пробивной напряженности поля.

§ 7. Электропроводность тонких оксидных слоев

Если производить измерения зависимости силы тока от напряжения в электролитической ячейке с хорошо заформованным анодом и одновременно следить за толщиной оксидного

слоя (например, по емкости ячейки), то можно определить наибольшую напряженность поля, ниже которой ток носит чисто электронный характер.

Измерения, произведенные Г. Бетцом и А. Гюнтершультце [Л. 3], дали зависимость тока от напряжения (для алюминиевых анодов, формованных при 230 в в течение различного времени), представленную кривыми рис. 11.

На этом рисунке кривая *I* относится к аноду, формованному в течение 1 часа, кривая *II* — в течение 6 час., кривая *III* — в течение 25 час. и кривая *IV* — в течение 139 час.

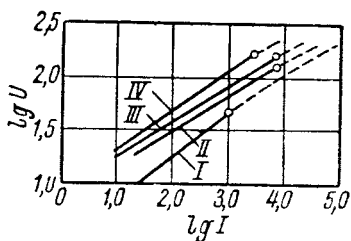


Рис. 11. Зависимость силы тока от напряжения в оксидном слое на алюминии после формовки различной длительности

При достаточно длительной формовке зависимость силы тока от напряжения, почти вплоть до напряжения формовки, хорошо выражается уравнением:

$$I = aU^b, \quad (10)$$

где a и b — постоянные величины.

Наблюдения за началом увеличения толщины оксидного слоя позволили установить, что изображенная сплошной линией прямолинейная часть кривых относится к чисто электронному току, пунктирная часть кривых соответствует совместному прохождению электронного и ионного токов; начало ионного тока отмечено на кривых кружком.

В оксидных слоях, формованных достаточно долго, ионный ток появляется при напряженности поля $6,5 : 6,8 \cdot 10^6$ в/см.

Соотношение (10) хорошо оправдывается для оксидных слоев на алюминии, формованных при напряжении выше 100 в. При малых формовочных напряжениях (до 12 в) зависимость тока от напряженности поля, после достаточно длительной формовки, удовлетворяет соотношению:

$$I = Ae^{BE}, \quad (11)$$

где E — напряженность электрического поля, а A и B — постоянные величины.

Это соотношение, соответствующее закону электронной эмиссии из катода, определяет электронные токи в очень тонких оксидных слоях.

Переход к соотношению (10) в более толстых слоях (формованных при более высоких напряжениях) связан, повидимому, с образованием в оксидном слое объемного заряда.

В оксидных слоях на тантале, ниобии и висмуте также имеет место электронная электропроводность, причем зависимость силы тока от напряженности поля удовлетворяет соотношению (11) и при высоких напряжениях формовки.

Рассматривать удельную электропроводность оксидных слоев на вентильных металлах как постоянную величину, характеризующую материал, подобно тому как это делается для других диэлектриков, не имеет смысла, так как оксидные слои всегда работают при таких напряженностях электрического поля, при которых электропроводность сильно зависит от напряженности поля.

Однако, если вычислить значение удельной электропроводности оксида алюминия по силе тока в электролитической ячейке с хорошо заформованным анодом при напряженности поля порядка $5 \cdot 10^6$ в/см (нормальная рабочая напряженность поля в изоляции электролитического конденсатора) и температуре 20°C , то получим величину:

$$\sigma = 10^{-13} - 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

В последнее время С. С. Гутиным [Л. 16] были сделаны измерения удельной электропроводности оксидного слоя на алюминии вне электролита.

В этих измерениях в качестве одного электрода служил металл, на котором был отформован оксидный слой, а в качестве второго была использована плазма газового разряда. Измерения производились при напряженности поля $1,5 \cdot 10^6$ в/см.

В этих условиях удельная электропроводность оказалась равной

$$1,5 \div 2 \cdot 10^{-13} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

§ 8. Диэлектрические потери в тонких оксидных слоях

Так как измерения потерь должны производиться на оксидных слоях в электролите, то следует учитывать дополнительные потери в последовательно включенном сопротивлении слоя электролита. Для этого форма и размеры электролитической ячейки должны быть выбраны так, чтобы было возможно количественное определение потерь в электролите. Потери в электролите вычитаются из общих потерь, измеренных в электролитической ячейке, и таким образом определяются потери в оксидном слое.

Измерения диэлектрических потерь по этому методу в оксидных слоях на алюминии и тантале были произведены Г. Бетцом и А. Гюнтершюльце [Л. 3]. Потери определялись при напряжении переменного тока частоты 50 гц, на которое на-

кладывалось напряжение постоянного тока, превосходящее по величине амплитуду напряжения переменного тока.

Влияние напряженности переменного поля на тангенс угла диэлектрических потерь при напряженности постоянного поля, равной $5,06 \cdot 10^6$ в/см, представлено на рис. 12. Влияние напряженности постоянного поля при неизменной напряженности переменного поля изображено на рис. 13.

Как видно из этих кривых, тангенс угла диэлектрических потерь в оксидных слоях на тантале и алюминии при низкой

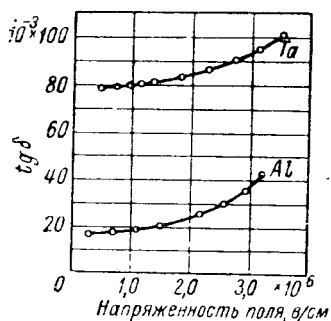


Рис. 12. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в оксидных слоях на тантале и алюминии от напряженности переменного поля

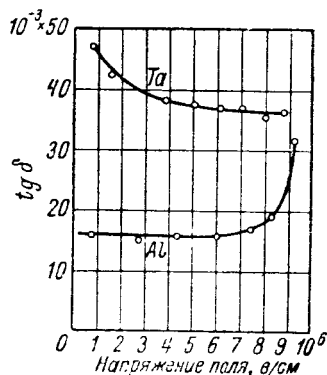


Рис. 13. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в оксидных слоях на тантале и алюминии от напряженности постоянного поля

частоте имеет довольно высокое значение, которое не может быть объяснено электропроводностью, даже в столь сильных полях.

К сожалению, отсутствие достаточно надежных экспериментальных данных о температурной и частотной зависимости $\text{tg} \delta$ не даю до настоящего времени возможности теоретического выяснения природы диэлектрических потерь в оксидных слоях на вентильных металлах.

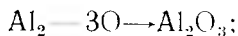
§ 9. Структура оксидных слоев на алюминии, формованных в электролитах, растворяющих окись алюминия

Образование оксидного слоя на алюминии при формовке в электролитах, растворяющих окись алюминия, является результатом двух противоположно направленных процессов: анод-

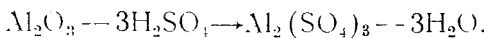
ного электрохимического образования оксидного слоя и химического растворения слоя в электролите.

При формовке алюминия, например, в серной кислоте, эти процессы протекают по реакциям:

1) анодное окисление алюминия:



2) растворение алюминия:



В зависимости от соотношения скоростей этих процессов при формовке алюминия в электролитах, растворяющих окись алюминия, может иметь место увеличение или убыль толщины оксидного слоя и привес или уменьшение веса формируемого образца с течением времени формовки.

На рис. 14 изображена зависимость толщины оксидного слоя на алюминии от времени формовки в серной кислоте. Вначале формовки имеет место прямолинейное увеличение толщины с течением времени. На этой стадии процесс образования оксидного слоя преобладает над процессом его растворения. Далее наступает замедление роста толщины оксидного слоя, и наконец, при дальнейшем увеличении длительности формовки толщина оксидного слоя начинает убывать. В этих стадиях формовки, вследствие увеличения поверхности пор в оксидном слое, процесс растворения начинает преобладать над процессом образования. Пунктиром на рис. 14 показано уменьшение толщины оксидного слоя вследствие растворения после выключения формирующего тока.

Исследования структуры оксидных слоев на алюминии, формованных в электролитах, растворяющих окись алюминия, были произведены по той же схеме, что и для естественных оксидных слоев на алюминии.

В этих опытах пластины чистого алюминия (99,95%) формовались в растворах 3–11% серной кислоты и 3% щавелевой кислоты до получения на их поверхности оксидных слоев толщиной 0,77, 1,54 и 2,30 мкм. Из формованных пластин изготавливались макеты электролитических конденсаторов и измерялась зависимость емкости на единицу поверхности анода от напряжения на зажимах ванны при формовке. По величине

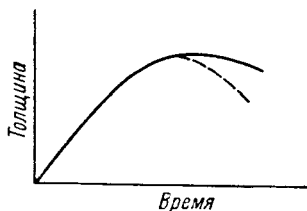


Рис. 14. Зависимость толщины оксидного слоя на алюминии от времени формовки в серной кислоте. Пунктиром указан ход уменьшения толщины после выключения формирующего тока

емкости вычислялась толщина оксидного слоя, определяющего емкость, причем в этом вычислении величина диэлектрической проницаемости оксидного слоя принималась равной 10.

На рис. 15 приведены полученные Л. Г. Годес, З. Г. Гор и Л. Н. Закеймом зависимости емкости на единицу поверхности анода и толщины диэлектрического слоя от напряжения на ванне при формовке. Независимо от состава электролита, режима формовки и общей толщины оксидного слоя, емкость

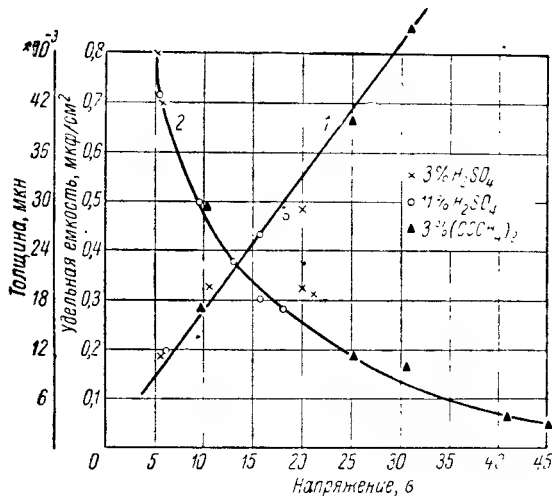


Рис. 15. Зависимость толщины диэлектрического слоя (1) и емкости на единицу поверхности алюминиевого анода (2) от напряжения формовки

на единицу поверхности анода изменяется обратно пропорционально, а толщина диэлектрического оксидного слоя — прямо пропорционально напряжению на ванне при формовке.

Результаты этого исследования приводят к выводу, что в первой стадии формовки в электролитах, растворяющих окись алюминия, процесс образования оксидного слоя подчиняется тем же закономерностям, что и в электролитах, не растворяющих окись алюминия. В этой стадии на поверхности алюминия образуется тонкий сплошной слой окиси алюминия, толщина которого определяется только напряжением формовки. При дальнейшей формовке процесс наращивания оксидного слоя развивается, повидимому, в соответствии со схемой, предложенной Н. Д. Томашевым и М. Н. Тюкиной [Л. 5]. Вследствие растворяющего действия электролита тонкий сплошной оксидный слой с внешней стороны превращается в пористый слой. Этот процесс сопровождается пробоем тонкого сплош-

ного слоя, в результате которого в нем возникают поры. Стенки пор частично растворяются и гидратируются. Под пористым слоем снова формируется тонкий сплошной слой, вследствие чего толщина его с течением времени не изменяется.

Схема структуры оксидного слоя, формованного в электролите, растворяющем окись алюминия, по Томашеву и Тюкиной, представлена на рис. 16.

Рентгенографические исследования структуры оксидных слоев, формованных на алюминии в электролитах, растворяющих окись алюминия, показывают аморфную или зачаточную мелкокристаллическую структуру.

Если порошок, полученный из оксидного слоя, перед снятием рентгенограммы прокалить при температуре около 1000°C , то на рентгенограмме появляются отчетливые линии, соответствующие $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, оксидный слой, возникающий на алюминии при формовке в электролитах, растворяющих окись алюминия, представляет собой сильно пористую и частично гидратированную аморфную окись алюминия.

Простота получения оксидных покрытий в электролитах, растворяющих окись алюминия, и возможность регулировать толщину и свойства таких покрытий обеспечили им широкое применение для защиты изделий из алюминия и его сплавов от коррозии.

В сухом виде оксидные слои на алюминии имеют достаточно хорошие электрические характеристики. Вследствие этого оксидные покрытия на алюминиевых элементах находят также применение в качестве электрической изоляции на низкие рабочие напряжения, главным образом, в нагревательных приборах.

В производстве электролитических конденсаторов оксидные слои, формируемые на алюминии в электролитах, растворяющих окись алюминия, используются в качестве защитных слоев на аноде; под эти „толстые“ слои наносят тонкий диэлектрический оксидный слой в электролитах, не растворяющих окись алюминия. Благодаря значительной пористости эти слои легко пропитываются электролитом и могут выполнять функции прокладки, пропитанной рабочим электролитом.

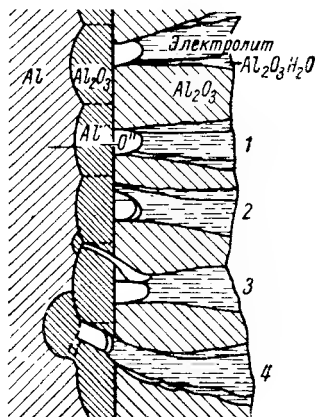


Рис. 16. Структура оксидного слоя, формованного на алюминии в растворе серной кислоты

1, 2, 3 и 4 — поры во внешнем слое

*Глава третья***ВЫПРЯМЛЯЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ
НА ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ,
НЕ РАСТВОРЯЮЩИХ ОКИСЬ МЕТАЛЛА****§ 10. Униполярная электропроводность и выпрямляющее
действие оксидных слоев**

Одной из основных особенностей электролитической ячейки с заформованным вентильным металлом является ее униполярная электропроводность.

Если заформованный вентильный металл присоединен к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока, то ячейка в большинстве электролитов запирает ток. Малая величина тока, протекающего через ячейку в этом случае, определяется высоким сопротивлением оксидного диэлектрика. При подключении вентильного металла к отрицательному полюсу внешнего источника через ячейку проходят значительные токи.

Следует различать комбинации вентильных металлов и электролитов, в которых обнаруживается униполярная электропроводность при напряжении постоянного тока, но не имеет места выпрямление переменного тока, от таких, в которых происходит выпрямление переменного тока.

К первой группе принадлежат металлы, оксидные слои на которых легко восстанавливаются водородом при отрицательном включении. К их числу относятся, например, цинк, кадмий, висмут, сурьма и вольфрам.

Другая группа вентильных металлов, оксидные слои на которых не восстанавливаются водородом, выпрямляют и переменный ток. К этой группе в первую очередь относятся алюминий и тантал.

Наиболее совершенным выпрямителем переменного тока является электролитическая ячейка с танталом. Танталовые выпрямители в течение продолжительного времени применялись в технике, пока не были вытеснены более дешевыми и совершенными твердыми выпрямителями.

Если униполярная электропроводность электролитических ячеек с металлами первой группы находит естественное объяснение в том, что при отрицательном включении оксидный слой восстанавливается до металла, то объяснение униполярной электропроводности и выпрямления переменного тока в ячейках с металлами второй группы значительно сложнее.

Осциллографические исследования тока, протекающего через ячейки с такими металлами, произведенные А. Добнашем и

его сотрудниками [Л. 17] и другими, показали, что на переменном напряжении в отрицательный полупериод ток устанавливается не с начала полупериода, а только при достижении определенного напряжения на ячейке. Типичная осциллограмма для такой ячейки представлена на рис. 17.

Напряжение, при котором начинается прохождение тока в отрицательный полупериод, называют минимальным напряжением.

Для тантала минимальное напряжение составляет приблизительно 37%, а для алюминия 45% от того напряжения, при котором возникает значительный ионный ток при положительном включении ячейки.

Минимальное напряжение очень мало зависит от плотности тока, концентрации и состава электролита.

Только в том случае, когда в электролите присутствуют ионы калия или натрия, минимальное напряжение резко падает. Минимальное напряжение убывает также при повышении температуры.

Одна из попыток объяснения униполярной электропроводности и выпрямляющего действия электролитических ячеек с вентильными металлами сводится к предположению, что при отрицательном включении оксидный слой пробивается.

Если учесть, что при положительном включении электролитической ячейки заметное возрастание тока начинается при напряженностях электрического поля порядка $12 \cdot 10^6$ в/см для тантала и $6,5 \cdot 10^6$ в/см для алюминия, а при включении между двумя металлическими электродами оксидный слой на тантале пробивается в полях порядка $2 \cdot 10^6$ в/см и на алюминии $4 \cdot 10^6$ в/см, и допустить, что отрицательное включение эквивалентно включению между металлическими электродами, то электролитическая ячейка должна действовать как выпрямитель.

При включении ячейки на напряжение переменного тока, при котором напряженность поля в оксидном слое меньше значения, вызывающего заметные ионные токи, но больше пробивной напряженности поля при включении между металлическими электродами, сила тока в положительный полупериод должна оставаться весьма малой, а в отрицательный полупериод должна соответствовать короткому замыканию оксидного слоя и определяться только сопротивлением электролита.

Для проверки этого предположения следует сопоставить напряженности поля, соответствующие минимальному напря-

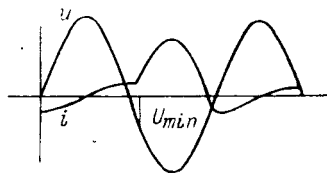


Рис. 17. Осциллограмма тока и напряжения в электролитической ячейке с анодом из вентильного металла

жению с напряженностями поля, при которых происходит пробой между металлическими электродами.

В табл. 12 приведены значения минимального напряжения и напряженности поля при минимальном напряжении в оксидных слоях на алюминии и тантале.

Таблица 12

Напряженности поля в оксидных слоях на алюминии и тантале при минимальном напряжении

Алюминий			Тантал		
Напряже- ние фор- мовки, <i>в</i>	Минимальное напряжение, <i>в</i>	Напряженность поля при мини- мальном напря- жении, <i>мгв/см</i>	Напряже- ние фор- мовки, <i>в</i>	Минимальное напряжение, <i>в</i>	Напряженность поля при мини- мальном напря- жении, <i>мгв/см</i>
20	14,7	4,75	20	7,64	4,66
40	21,6	3,50	40	14,02	4,28
60	28,4	3,05	60	21,70	4,40
80	35,5	2,86	80	30,45	4,57
100	42,3	2,73	110	38,90	4,74
120	48,9	2,62	120	46,80	4,75
200	67,1	2,16			

Как видно из таблицы, совпадение E_{\min} с напряженностями поля, при которых происходит пробой оксидных слоев между металлическими электродами, нельзя признать достаточно хорошим.

Если пропускание тока в отрицательный полупериод связано с пробоем оксидного слоя, то и при включении заформованного анода в электролитической ячейке к отрицательному полюсу источника постоянного тока сила тока должна достигать заметных значений только после того, как напряженность поля превысит E_{\min} . Л. Н. Закгеймом были произведены измерения силы тока в проводящем направлении в электролитических ячейках с алюминием и танталом (табл. 13).

Алюминиевые и танталовые пластины предварительно были хорошо отформованы в растворе 10% борной кислоты и 0,05% буры при напряжении 350 в.

Если вычислить напряженности поля в оксидных слоях, при которых измерены силы тока, то согласно уравнению (7) толщина оксидного слоя на алюминии в этом опыте равнялась $\delta_{Al} = 1,55 \cdot 350 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 542,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, и напряженность поля $E = 1,84 \cdot 10^5 \text{ в/см}$ при $U = 10 \text{ в}$, а на тантале $\delta_{Ta} = 0,82 \cdot 350 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 287 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, и напряженность поля $E \approx 1 \cdot 10^6 \text{ в/см}$ при $U = 30 \text{ в}$.

Таблица 13

Сила тока в проводящем направлении в оксидных слоях на алюминии и тантале

Время, сек.	Ток утечки, μ а	
	Алюминий в 0,1% растворе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Тантал в 0,1% растворе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
	$U = 10$ в	$U = 30$ в
0	27	30
5	30	40

Таким образом, этот опыт показывает, что значительные токи в проводящем направлении устанавливаются при напряжениях поля в оксидных слоях значительно меньших, чем E_{min} , определенное из осциллограмм, и чем те напряженности поля, при которых происходит пробой между металлическими электродами.

Помимо этого, предположение о том, что прохождение тока в проводящем направлении связано с пробоем оксидных слоев, не объясняет инверсию униполярной электропроводности оксидных слоев на алюминии в ряде электролитов, открытую русскими физиками А. Добиашем, Л. Крамп и О. Лебединской [Л. 17].

§ 11. Электроосмотическая теория выпрямляющего действия

Осциллографируя токи, проходящие через электролитическую ячейку с алюминиевым анодом при переменном напряжении, Добиаш, Крамп и Лебединская обнаружили, что в электролитах, представляющих собой водные растворы соляной и азотной кислот, а также растворы некоторых солей многовалентных металлов этих кислот $[\text{AlCl}_3$ и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4]$, запираение тока имеет место в тот полупериод, когда алюминий находится под отрицательным потенциалом и, наоборот, ячейка пропускает ток в полупериод, при котором алюминий положителен.

Для объяснения механизма выпрямления тока в электролитических ячейках эти исследователи разработали электроосмотическую теорию.

Если рассматривать оксидный слой на вентильном металле как пористую диафрагму, то при наложении на электролитическую ячейку напряжения электролит в порах слоя испытывает действие двух сил: первая из этих сил — электростатическое

притяжение обкладок конденсатора — стремится втянуть электролит в поры до соприкосновения со второй обкладкой; эта сила не зависит от природы электролита; вторая сила — электроосмотическая — в зависимости от комбинации материала стенок пор и электролита может действовать либо в направлении протекания тока, либо в противоположном направлении. В первом случае, при положительном включении металла, эта сила действует в направлении, противоположном электростатическому притяжению, и вытесняет электролит из пор; во втором случае она совпадает по направлению с электростатическим притяжением и также втягивает электролит в поры.

В зависимости от соотношения этих сил можно получить запираание тока как при положительном включении металла (если электроосмотическая сила направлена по току и преобладает над электростатическим притяжением, вытесняя электролит из пор), так и при отрицательном включении металла (если электроосмотическая сила направлена против тока и также преобладает над электростатическим притяжением).

Величина и знак электроосмотического смещения зависят как от материала диафрагмы, так и от природы электролита.

Чистая вода в большом количестве диафрагм смещается по направлению тока. Такое электроосмотическое смещение имеет место во всех диафрагмах кислого характера, например, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Sb_2O_5 , H_2WO_4 .

В диафрагмах основного характера, к которым должен быть отнесен и Al_2O_3 , может иметь место смещение электролита как в направлении тока, так и в противоположном. Исследования Перрена показали, что в таких диафрагмах слабые кислые растворы (HCl и HNO_3) дают электроосмотическое смещение против тока. Обращению электроосмотического смещения в диафрагмах основного характера содействуют, согласно этому исследованию, повышенные концентрации водородных ионов и присутствие в электролитах многовалентных катионов при одновалентном анионе.

Таким образом, в слое окиси алюминия можно ожидать обращенного смещения в растворах кислот HCl и HNO_3 и в солях AlCl_3 и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, т. е. как раз в тех электролитах, в которых Добиаш и сотрудники наблюдали инверсию выпрямления.

Л. Н. Закгеймом был проведен ряд опытов по измерению токов в проводящем и запирающем направлениях в электролитической ячейке с заформованным алюминиевым электродом в следующих водных растворах: HNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, HCl , NaCl , CrCl_3 и хлористый уран.

В этих опытах алюминиевая пластина предварительно фор-

мовалась в водном растворе 12% борной кислоты и 0,05% буры при напряжении 300—350 в. Заформованная пластина отмывалась дистиллированной водой и переносилась в электролитическую ячейку со слабым водным раствором исследуемого электролита. В качестве второго электрода служила платиновая пластина. Ток, проходивший через ячейку, замерялся через 0,5—1 сек. после включения напряжения.

Таблица 14

Коэффициент выпрямления оксидного слоя на алюминии в разных электролитах

Напряжение, в	Ток, ма		Коэффициент выпрямления
	Алюминий положительный	Алюминий отрицательный	
Электролит HNO_3			
10	150	60	—2,5
20	1000	150	—6
Электролит NaNO_3			
20	1,5—2	60—70	От +40 до +25 + 33
30	2,5—3	90—100	
Электролит $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$			
20	27	7	—4
30	75	20	—3,5
Электролит $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$			
20	90—100	5—10	От —18 до —10
Электролит $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$			
30	90	5—6	От —18 до —15 —8
50	120	15	
Электролит $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$			
15	50—70	2—3	—25
Электролит HCl			
5	40	0,5	—80
10	55—60	5—6	—10
Электролит NaCl			
10	15—20	92	От +6 до +5 +4
15	25	110	
Электролит CrCl_3			
35	80	0,5	—160
55	120	3	—40
Электролит — хлористый уран			
10	11	0,05	—220
35	52	1	—50
60	85	2	—42

В табл. 14 представлены результаты этих измерений, причем знаком „плюс“ (+) в последнем столбце обозначено запырание при положительном алюминии, а знаком „минус“ (—) — при отрицательном.

Аналогичные опыты с формованной пластиной тантала в растворах CrCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и NaOH дали во всех случаях запырание при положительном тантале.

Как видно из таблицы, инверсия знака электропроводности в оксидных слоях на алюминии имеет место как в самих кислотах HNO_3 и HCl , так и в их солях многовалентных металлов, начиная с двухвалентных $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$. Соли одновалентных металлов (NaNO_3 и NaCl) не дают еще инверсии знака электропроводности. По мере повышения валентности катиона коэффициент выпрямления увеличивается.

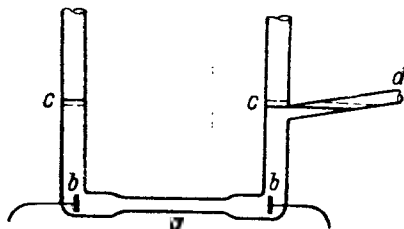


Рис. 18. Прибор с алундовым капилляром для наблюдения электроосмотического перемещения электролитов

электроосмотическом характере выпрямляющего действия в оксидных слоях.

Существенным представлялось произвести наблюдения электроосмотического перемещения электролитов в алюминоксидном капилляре. Для этой цели был поставлен опыт в приборе, изображенном на рис. 18. В этом приборе a — алундовый капилляр, b — платиновые электроды, c — стеклянные трубки и d — стеклянный капилляр. Направление перемещения жидкости определялось по движению ее в капилляре. Результаты наблюдений в этом приборе представлены в табл. 15.

Таблица 15
Перемещение электролитов в алундовом капилляре

Раствор	Направления перемещения
Дистиллированная вода	От положительного электрода к отрицательному
Слабый раствор борной кислоты . .	То же
1% раствор пентабората аммония .	» »
1% раствор буры	» »
Слабый раствор аммиака	» »
0,01N раствор азотной кислоты . .	От отрицательного электрода к положительному

Этот опыт показывает, что электролиты, дающие задержание тока при положительном алюминии в электролитической ячейке, перемещаются в алуновом капилляре от положительного электрода к отрицательному. Азотная кислота, дающая задержание тока при отрицательном алюминии, перемещается в противоположном направлении. Таким образом, и здесь получается хорошее согласие с электроосмотическими представлениями о механизме выпрямления тока в электролитической ячейке с вентильными металлами.

В связи с тем, что при отрицательном включении электролитической ячейки на постоянное напряжение ток устанавливается при напряжениях меньших, чем минимальное, нельзя рассматривать минимальное напряжение как пробивное напряжение оксидного слоя в проводящем направлении.

Гораздо более естественно предположение А. Добиаша о том, что запаздывание в установлении токов в проводящем (см. рис. 17) направлении связано с временем, необходимым для вытеснения газа из тонких пор оксидного слоя и заполнения их электролитом.

Особенно существенна возможность объяснения, с точки зрения электроосмотической теории, такого же характера запаздывания в электролитах, характеризующихся инверсией электропроводности. Электроосмотическая теория дает также удовлетворительное объяснение резкому понижению минимального напряжения в электролитах, содержащих ионы калия и натрия, по сравнению с электролитами, содержащими ион водорода. Это объяснение заключается в том, что понижение электрокинетического потенциала, вызванное ионами водорода, затрудняет прохождение пузырей газа через электролит в порах оксидного слоя.

Электроосмотическая теория выпрямления требует наличия сквозных пор в оксидных слоях на вентильных металлах. Результаты исследований структуры оксидных слоев на вентильных металлах, изложенные во второй главе, хотя и не позволяют с достоверностью установить наличие таких пор, однако приводят к выводу о вероятности существования пор, имеющих диаметр меньше $0,005 \text{ мкн}$, по крайней мере в слоях оксида алюминия.

Вместе с тем было показано, что емкость электрической ячейки определяется сплошным оксидным слоем, покрывающим анод. Представляется существенным выяснить, не противоречит ли это электроосмотической теории выпрямления, требующей наличия пор в оксидном слое. Для решения этого вопроса следует оценить общую площадь поперечного сечения всех пор в оксидном слое, которая была бы достаточна для установления тока в проводящем направлении.

Из соотношения электропроводности оксидного слоя и электролитов и величины коэффициента выпрямления легко вычислить, какую часть поверхности оксидного слоя должны занимать поры. В нормальных электролитах, не повреждающих оксидного слоя на алюминии при прохождении тока (растворы борной кислоты и буры или боратов аммония), коэффициент выпрямления, равный отношению силы токов при одинаковой разности потенциалов в пропускающем и запирающем направлении, лежит в пределах 5000—10 000; удельная электропроводность оксидного слоя на алюминии при напряжениях, соответствующих прохождению чисто электронного тока, может быть принята равной $10^{-13} - 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, удельная электропроводность электролитов лежит в пределах $10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Из этих данных отношение площади поперечного сечения сквозных пор к полной поверхности оксидного слоя может быть оценено по формуле:

$$\frac{S_2}{S_1} = n \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 10^{-6} \cdot 10^{-8},$$

где

S_2 —суммарная площадь поперечного сечения сквозных пор;

S_1 —общая площадь оксидного слоя;

n —коэффициент выпрямления;

γ_1 —удельная электропроводность оксидного слоя и

γ_2 —удельная электропроводность электролита.

Оценка отношения $\frac{S_2}{S_1}$ по силе тока в проводящем направлении, произведенная Симоном и Яухом [Л. 18], дала для этой величины значение $\frac{S_2}{S_1} \approx 10^{-5} - 10^{-6}$.

Таким образом, лишь ничтожная часть поверхности оксидного слоя должна быть занята порами. Этот слой может считаться практически сплошным; его емкость и сопротивление изоляции в запирающем направлении определяются свойствами и геометрическими размерами оксида. Существенное значение поры имеют только в механизме выпрямляющего действия, пропуская ток в проводящем направлении.

Сопоставляя данные, изложенные в настоящей главе, следует признать, что электроосмотическая теория униполярной электропроводности и выпрямления переменного тока в оксидных слоях, не наталкиваясь на противоречия, удовлетворительно объясняет широкий круг явлений, наблюдаемых в электролитических ячейках.

ОСНОВЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Глава четвертая

ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

§ 1. Технические применения тонких оксидных слоев на вентильных металлах

Специфические электрические свойства тонких оксидных слоев на вентильных металлах были использованы в технике для производства выпрямителей переменного тока и специальных электрических конденсаторов постоянной емкости, получивших название электролитических конденсаторов.

С развитием производства твердых выпрямителей (медно-закисных и селеновых) электролитические выпрямители утратили свое значение.

Электролитические конденсаторы, благодаря чрезвычайно малым размерам, завоевали прочное место в различных отраслях радиотехники, техники связи и электротехники и находят в настоящее время все возрастающее применение.

Рассмотрение процессов, протекающих в электролитической ячейке с анодом из вентильного металла и подходящим электролитом при прохождении через нее тока, показало, что на аноде откладывается тонкий слой окиси металла, отличающийся диэлектрическими свойствами. После более или менее длительного пропускания тока через такую ячейку толщина оксидного слоя на аноде достигает постоянного значения, а сопротивление ячейки становится весьма большим.

Таким образом, электролитическая ячейка с заформованным анодом представляет собой электрический конденсатор, в котором одной обкладкой служит анод, другой—электролит, а диэлектриком—слой окиси металла, разделяющий анод и электролит.

Такая ячейка может быть использована в качестве конденсатора при напряжениях, не превосходящих то значение, при

котором был заформован анод; поскольку оксидный слой на вентильном металле отличается униполярной проводимостью, конденсатор этого типа может применяться только при том условии, что на вентильный металл будет подан положительный полюс, а на электролит—отрицательный полюс источника напряжения.

Впервые изготовление электролитической ячейки и использование ее в качестве конденсатора большой емкости было описано в 1902 г. в статье В. Ф. Миткевича [Л. 19].

В этом электролитическом конденсаторе плоский алюминиевый анод и два расположенных по обеим его сторонам железных катода помещались в сосуд с 7—8% водным раствором двууглекислой соды. Формовка анода производилась при напряжении 100 в до остаточного тока в 0,1 а.

Емкость конденсатора составляла 10 мкф. Конденсатор был использован при исследовании вольтовой дуги.

В течение многих последующих лет электролитические конденсаторы в виде простых электролитических ячеек, аналогичных описанным в работе Миткевича, находили применение только в практике лабораторных исследований.

Серьезные работы по конструктивному усовершенствованию и технологической отработке электролитических конденсаторов начались с развитием радиотехнической промышленности после Великой Октябрьской социалистической революции. Эти работы привели к созданию широкого ассортимента промышленных типов электролитических конденсаторов и к организации их массового производства.

По конструктивным особенностям и способу изготовления современные электролитические конденсаторы могут быть разделены на две группы:

- а) электролитические конденсаторы с жидким электролитом;
- б) сухие электролитические конденсаторы.

§ 2. Электролитические конденсаторы с жидким электролитом

Электролитическими конденсаторами с жидким электролитом называются конденсаторы, в которых в качестве электролита применяются водные растворы или другие жидкие электролиты.

Конструктивно такой конденсатор представляет собой электролитическую ячейку, усовершенствованную и приспособленную для целей включения в электрические схемы.

Конденсатор с жидким электролитом обычно состоит из цилиндрического металлического корпуса катода, который используется в качестве отрицательного внешнего вывода, из

покрытого оксидным слоем алюминиевого анода той или иной формы, укрепленного на стержне, пропущенном через изолятор в шейке корпуса, и из электролитического раствора, заполняющего пространство между стенками корпуса и анодом. Для предохранения анода от соприкосновения с корпусом по стенкам последнего устанавливается тонкая перфорированная изолирующая пластинка. Схематическое устройство электролитического конденсатора с жидким электролитом представлено на рис. 19.

В целях уменьшения габаритов конденсатора аноду придают форму, обеспечивающую максимально возможное отношение поверхности к объему. В большинстве случаев уменьшение объема конденсатора достигается не только приданием аноду соответствующей геометрической формы, но и искусственным увеличением его поверхности механической обработкой, а также химическим или электрохимическим травлением. Современные методы обработки анодов позволяют достигать 10—15-кратного увеличения их поверхности.

Конденсаторы с жидким электролитом исторически явились первым конструктивным типом электролитического конденсатора, нашедшим себе техническое применение. Первые образцы таких электролитических конденсаторов были изготовлены в лаборатории И. А. Остроумова в 1931—1932 гг.

Описание разработки электролитических конденсаторов этого типа было опубликовано Н. П. Богородицким и др. в 1934 г. [Л. 20]. Позднее были опубликованы статьи А. А. Петровского [Л. 21 и 22], а также Л. Н. Закгейма и Г. Д. Николаевой [Л. 23], посвященные разработкам более совершенных конденсаторов с жидким электролитом.

В промышленной практике конденсаторы этого типа изготавливаются преимущественно емкостью от 5 до 20 $\mu\text{кф}$ на рабочие напряжения от 200 до 550 в.

Вследствие невозможности создать в таком конденсаторе достаточно тонкую прослойку электролита между поверхностями анода и катода, электролит занимает значительную часть объема конденсатора, что приводит к относительно плохому использованию корпуса и увеличивает габариты конденсатора. Наличие между анодом и катодом толстой прослойки элек-

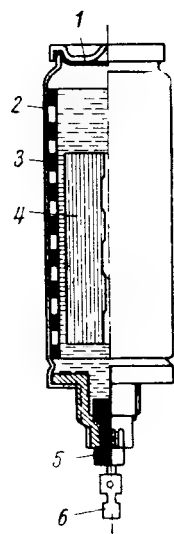


Рис. 19. Схематическое устройство электролитического конденсатора с жидким электролитом

1—крышка; 2—корпус; 3—перфорированная изоляционная прокладка; 4—анод; 5—изолятор; 6—вывод анода

тролита, удельное сопротивление которого растет при понижении температуры, создает в таком конденсаторе заметное последовательное сопротивление, резко ухудшающее температурно-частотные зависимости емкости и тангенса угла потерь конденсатора.

Указанные недостатки, связанные с конструкцией конденсаторов с жидким электролитом, определяют применение их в устройствах, работающих при температурах от 0 до $+50$ — $+60^\circ\text{C}$ при низких частотах пульсирующего тока. Соответ-

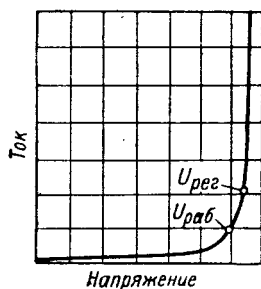


Рис. 20. Зависимость силы тока от напряжения в регулирующем конденсаторе

ственно этому электролитические конденсаторы этого типа находят себе главное применение только в фильтрах питания радиоприемников.

Наряду с указанными недостатками наличие относительно большого количества электролита в конденсаторах с жидким электролитом определяет и их известные преимущества.

Как было установлено в первой главе, при повышении напряжения на электролитической ячейке выше напряжения формовки, сила тока через ячейку резко возрастает вследствие увеличения ионной составляющей силы тока. Такое возрастание тока сопряжено с увеличением выделения тепла в ячейке, а при достижении критического значения напряжения — и с появлением частичных пробоев оксидного слоя в виде искрения на аноде.

Поскольку в конденсаторах с жидким электролитом обеспечены условия хорошего теплоотвода и возможность восстановления оксидного слоя в местах пробоя, эти конденсаторы легко переносят кратковременные подъемы напряжения выше номинального рабочего значения.

Эта особенность конденсаторов с жидким электролитом имеет существенное значение для фильтров питания таких устройств, в которых использованы лампы с подогревными катодами. В первые несколько десятков секунд после включения, до того как установится температура катодов ламп и начнется эмиссия, эти устройства не потребляют ток, вследствие чего в анодной цепи устанавливается напряжение, заметно превосходящее номинальное рабочее.

Применение в фильтрах таких устройств конденсаторов с жидким электролитом создает нагрузку в пусковой период, снимающую перенапряжение, причем увеличение тока через электролитические конденсаторы фильтра не вызывает повреждения конденсаторов.

Путем подбора состава электролита в конденсаторах с жидким электролитом можно получить весьма резкое возрастание тока при напряжении, превосходящем некоторое критическое значение. Конденсаторы с такой зависимостью тока от напряжения получили название *регулирующих электролитических конденсаторов*, а напряжение, при котором начинается резкое возрастание тока, — *напряжения регулирования*. На рис. 20 представлена зависимость силы тока от напряжения в регулирующем конденсаторе.

Как видно из этого рисунка, применение регулирующего конденсатора в фильтре устройства с подогревными лампами ограничит в пусковой период напряжение в анодной цепи устройства значением напряжения регулирования.

§ 3. Сухие электролитические конденсаторы

Недостатки электролитических конденсаторов с жидким электролитом обусловлены повышенной толщиной слоя электролита между анодом и катодом конденсатора. В сухом электролитическом конденсаторе эти недостатки устранены путем замены слоя жидкого электролита тонкой бумажной или тканевой прокладкой, пропитанной вязким электролитическим составом. Соответственно этому секция сухого электролитического конденсатора состоит из анода в виде тонкой ленты из чистой алюминиевой фольги, покрытой слоем окиси алюминия, двух бумажных или тканевых прокладок, пропитанных вязким рабочим электролитом, проложенных по обе стороны анодной пластины, и катода, представляющего собою тонкую ленту из алюминиевой фольги и осуществляющего подвод тока к электролитической обкладке конденсатора. Анод конденсатора может быть изготовлен из гладкой фольги или из фольги с искусственно увеличенной поверхностью. Сложенные таким образом анод, пропитанные электролитом прокладки и катод сворачиваются в цилиндрическую секцию. Схематическое устройство секции сухого электролитического конденсатора представлено на рис. 21.

Для защиты от загрязнений и атмосферных влияний, а также от испарения летучих фракций электролита секции сухих электролитических конденсаторов помещаются в бумажные, пластмассовые или металлические корпуса, в которых уплот-

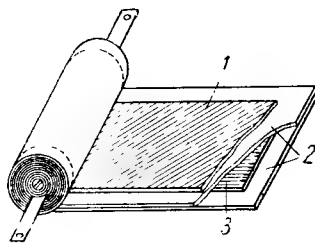


Рис. 21. Секция сухого электролитического конденсатора

1 — анод; 2 — прокладки; 3 — катод

няются заливочными массами или завальцовкой пластмассовых крышек с резиновым уплотнением. В наиболее ответственных случаях секции сухих электролитических конденсаторов герметизируются в металлических корпусах с впаянными стеклянными изоляторами. На рис. 22 изображены наиболее широко распространенные сухие электролитические конденсаторы, уплотненные в цилиндрических алюминиевых корпусах, на рис. 23 изображены герметизированные сухие электролитиче-

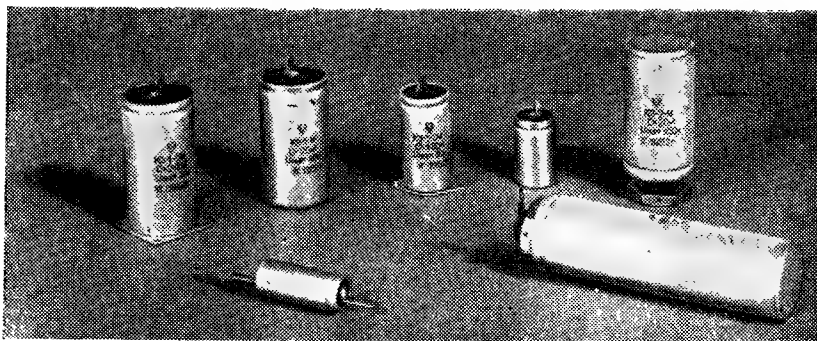


Рис. 22. Сухие электролитические конденсаторы в алюминиевых корпусах

ские конденсаторы и на рис. 24 электролитические конденсаторы в пластмассовых корпусах.

Первые описания сухих электролитических конденсаторов появились в статьях В. Т. Ренне [Л. 24 и 25], С. С. Гутина и Л. Н. Закгейма [Л. 26], В. С. Тверцына [Л. 27], Г. С. Венда, С. С. Гутина и Л. Н. Закгейма [Л. 28], В. Т. Ренне и Н. Е. Котюкова [Л. 29] в 1934, 1935 и 1936 гг.

В сухом электролитическом конденсаторе прямой контакт между анодом и катодом невозможен из-за наличия прокладки между ними, а потому толщина прокладки может быть выбрана достаточно малой. В зависимости от величины рабочего напряжения конденсатора толщина прокладки лежит в пределах от 0,05 до 0,25 мм.

Малая толщина прокладки, пропитанной рабочим электролитом, определяет малые габариты сухих электролитических конденсаторов. Соответствующим выбором состава рабочего электролита, применяемого для пропитки прокладки, можно добиться относительно небольшой величины последовательного сопротивления конденсатора в широком интервале рабочих температур, что определяет значительно лучшие температурно-частотные зависимости емкости и тангенса угла потерь сухих

электролитических конденсаторов по сравнению с конденсаторами с жидким электролитом.

Сухие электролитические конденсаторы обычно изготавливают емкостью от 2 до 5000 мкф в единице на рабочие напряжения



Рис. 23. Герметизированные сухие электролитические конденсаторы



Рис. 24. Электролитические конденсаторы в корпусах из пластмассы

от 8 до 600 в. Сухие электролитические конденсаторы могут нормально работать в интервале температур от -20° до $+60^{\circ}$ С.

Специальным подбором состава рабочих электролитов можно расширить интервал рабочих температур сухих электролити-

ческих конденсаторов. Так, в настоящее время изготавливают морозостойкие электролитические конденсаторы, сохраняющие работоспособность в интервале температур от -40° до $+60^{\circ}\text{C}$, и особо морозостойкие, пригодные для работы при температурах от -60° до $+60^{\circ}\text{C}$.

В случае необходимости верхний предел рабочей температуры может быть повышен до $+80 \div 85^{\circ}\text{C}$, однако при этом характеристики конденсаторов при низких температурах ухудшаются и нижняя предельная рабочая температура повышается до $-20^{\circ} \div -10^{\circ}\text{C}$.

Обычный сухой электролитический конденсатор, так же как и конденсатор с жидким электролитом, полярен, т. е. требует правильного включения в электрическую цепь, причем заформованная (анодная) пластина должна обязательно присоединяться к положительному полюсу источника электроэнергии.

Для схем, в которых полярность на выводах конденсатора изменяется, может быть использован специальный сухой конденсатор, изготовленный из двух одинаково заформованных алюминиевых пластин, разделенных тканевой или бумажной прокладкой, пропитанной электролитом.

Конденсаторы с такими обкладками не требуют соблюдения полярности при включении в электрическую цепь; соответственно этому они получили название *неполярных электролитических конденсаторов*.

Оксидный слой на вентильном металле имеет униполярную проводимость; поэтому при любом включении такого конденсатора на напряжение постоянного тока полное падение напряжения приходится на оксидный слой той пластины, которая соединена с положительным полюсом источника. При включении же такого конденсатора в цепь напряжения переменного тока диэлектриком в каждый момент служит оксидный слой той обкладки, которая заряжена положительно относительно электролита. Заряды, связанные на обкладках конденсатора, располагаются по обеим сторонам оксидного слоя, причем со стороны электролита расположен отрицательный заряд. На рисунке 25,а представлено распределение зарядов в тот момент, когда напряжение проходит через максимум. По мере уменьшения разности потенциалов на обкладках, освобождающийся отрицательный заряд диффундирует в электролит и перемещается ко второй обкладке, однако пройти сквозь оксидный слой во внешнюю цепь он не может, так как оксидный слой непроницаем для отрицательных зарядов, идущих из электролита в металл.

К моменту, когда напряжение станет равным нулю, отрицательный заряд в электролите остается неизменным по ве-

личине и распределяется на границах обоих оксидных слоев, как это изображено на рис. 25, б.

Таким образом, во внешнюю цепь может уходить только половина всего того заряда, который был связан на границах оксидного слоя, когда напряжение на конденсаторе имело максимальное значение. Это обстоятельство приводит к тому, что емкость неполярного электролитического конденсатора в два раза меньше, чем емкость полярного конденсатора, имеющего такую же поверхность анода, какую имеет каждая обкладка неполярного конденсатора.

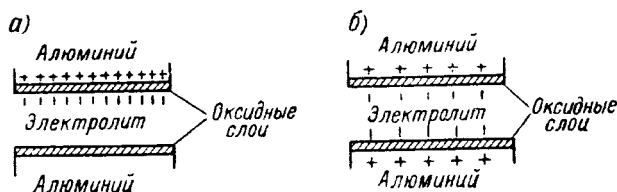


Рис. 25. Распределение заряда в неполярном электролитическом конденсаторе: а—в момент, когда напряжение проходит через максимум, б—в момент, когда напряжение равно нулю

Емкость неполярного конденсатора равна емкости двух последовательно соединенных оксидных слоев. Однако от обычной схемы последовательного соединения такой конденсатор отличается тем, что каждый оксидный слой при соответствующем включении испытывает действие полного напряжения.

Электролитические конденсаторы, устроенные по принципу неполярных конденсаторов, могут быть использованы для периодических непродолжительных включений в цепь переменного тока.

Такие конденсаторы нашли применение в качестве пусковых конденсаторов для однофазных асинхронных двигателей малой мощности. При пуске однофазного асинхронного двигателя электролитический конденсатор включается только на короткий промежуток времени для создания начального вращающего момента и затем автоматически отключается до нового пуска двигателя. Пусковой период измеряется несколькими секундами, в течение которых двигатель достигает нормальной скорости вращения. За это короткое время в конденсаторе выделяется очень небольшое количество энергии, успевающее рассеяться за время между двумя включениями; поэтому в целях уменьшения габаритов при изготовлении пусковых конденсаторов обычно применяют значительное искусственное увеличение поверхности анодной фольги. Конденсаторы этого типа

изготавливают на рабочие напряжения до 220 в (частоты 50 гц) емкостью до 200 мкф в единице.

Описание разработки пусковых электролитических конденсаторов было опубликовано Л. Н. Закгеймом и Г. Д. Николаевой [Л. 30] в 1936 г. Конденсаторы такого устройства могут быть использованы также и для продолжительного включения в цепь переменного тока, при небольших значениях напряжения.

Электролитический конденсатор для длительного включения в цепь переменного напряжения должен быть рассчитан и изготовлен так, чтобы при непрерывном прохождении переменного тока не разрушались оксидные слои на его обкладках и чтобы внутри конденсатора не возникали такие перегревы, которые могли бы привести к необратимым изменениям в рабочем электролите и прокладках.

Разработки электролитических конденсаторов переменного тока [Л. 31] и [Л. 32] позволили получить устойчиво работающие конденсаторы на рабочие напряжения до 127 в при частоте 50 гц. Конденсатор емкостью 5 мкф на рабочее напряжение 127 в имел диаметр 35 мм и высоту 90 мм.

§ 4. Габариты электролитических конденсаторов

Приближенная оценка факторов, определяющих габариты электролитического конденсатора, может быть произведена на примере простейшего плоского конденсатора. Емкость такого конденсатора определяется соотношением:

$$C = \frac{S\epsilon}{4\pi\delta} \quad (12)$$

В этой формуле

C —емкость в см,

S —площадь обкладок конденсатора в см²,

ϵ —диэлектрическая проницаемость диэлектрика и

δ —толщина диэлектрика в см.

Как следует из формулы (12), для получения заданной емкости C площадь обкладок конденсатора должна иметь величину:

$$S = \frac{4\pi C\delta}{\epsilon}$$

Для того чтобы вычислить объем конденсатора заданной емкости C , следует умножить площадь обкладок на сумму толщин диэлектрика и обкладок (при таком вычислении мы пренебрегаем величиной площади краев, на которые диэлек-

трик выступает за пределы обкладки, по сравнению с площадью диэлектрика, находящейся под обкладками).

Объем конденсатора выразится формулой:

$$V = S(\delta + d) = \frac{4\pi C\delta}{\varepsilon}(\delta + d), \quad (13)$$

где

V —объем конденсатора в см^3 и

d —суммарная толщина обкладок в см .

Если учесть, что в плоском конденсаторе между величиной рабочего напряжения и величиной рабочей напряженности поля в диэлектрике действует соотношение:

$$U_{раб} = E_{раб}\delta,$$

где $E_{раб}$ — рабочее значение напряженности поля в диэлектрике в в/см , то формуле (13) можно придать вид:

$$V = \frac{4\pi CU_{раб}\delta}{\varepsilon E_{раб}} \left(\frac{U_{раб}}{E_{раб}} + d \right). \quad (14)$$

Делением правой и левой частей на величину емкости C и введением численного коэффициента формуле (14) можно придать вид, позволяющий оценить объем единицы емкости конденсатора, который мы будем в дальнейшем называть удельным объемом:

$$v_{уд} = 1,13 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{U_{раб}\delta}{\varepsilon E_{раб}} \left(\frac{U_{раб}}{E_{раб}} + d \right). \quad (15)$$

В этой формуле удельный объем $v_{уд}$ выражен в $\text{см}^3/\text{мкф}$, $U_{раб}$ — в вольтах, $E_{раб}$ — в в/см и d — в см .

Формула (15) показывает, что удельный объем конденсатора при заданном рабочем напряжении определяется напряженностью электрического поля в диэлектрике конденсатора, диэлектрической проницаемостью и толщиной обкладок.

Как было показано в первой главе, в оксидном слое на вентильных металлах в электролитических ячейках могут в течение длительного времени действовать электрические поля напряженностью до 5000 кВ/см без того, чтобы возникал пробой оксидного слоя или сколько-нибудь существенно изменялись его толщина и электрические свойства. Такие значения напряженности поля в десятки раз превосходят допускаемые рабочие напряженности поля в изоляции конденсаторов всех других типов, что и определяет в первую очередь малые габариты электролитических конденсаторов.

В отличие от конденсаторов других типов, в электролитических конденсаторах толщина диэлектрика во всем интервале

рабочих напряжений чрезвычайно мала по сравнению с суммарной толщиной обкладок. Это обстоятельство позволяет пренебречь в скобках формулы (15) величиной $\frac{U_{раб}}{E_{раб}}$, представляющей толщину оксидного слоя, по сравнению с величиной d . Тогда для удельного объема электролитического конденсатора мы получим выражение:

$$v_{уд} = 1,13 \cdot 10^7 \frac{U_{раб}}{\varepsilon E_{раб}} d. \quad (16)$$

Если учесть, что диэлектрическая проницаемость оксидных слоев на алюминии $\varepsilon = 10$, а рабочая напряженность поля в

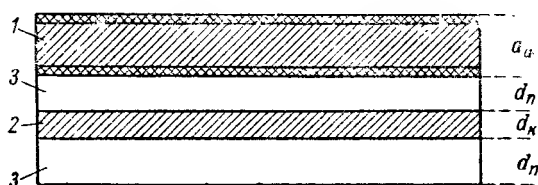


Рис. 26. Схема пакета секции сухого электролитического конденсатора
1—анод; 2—катод; 3—прокладки

электролитических конденсаторах $E_{раб} \approx 5000$ кВ/см, то приближенная формула для удельного объема электролитических конденсаторов примет вид:

$$v_{уд} = 0,23 U_{раб} d \text{ [см}^3/\text{мкф]}, \quad (17)$$

где $U_{раб}$ —в вольтах и d —в см.

Поскольку анодная пластина покрыта оксидным слоем с обеих сторон и пакет, из которого сворачивается секция сухого электролитического конденсатора, содержит одну катодную пластину (см. схему пакета электролитического конденсатора на рис. 26), d в уравнении (17) следует вычислять по формуле:

$$d = \frac{d_a + d_k}{2} + d_n, \quad (18)$$

где

d_a —толщина анодной пластины,

d_k —толщина катодной пластины и

d_n —толщина прокладки, пропитанной рабочим электролитом.

Вычисления по формулам (15) и (17) дают только теоретические значения удельного объема секций конденсаторов, так

как эти формулы не учитывают величины закраин, объема, занимаемого изоляцией секций от корпуса, объема, занимаемого хвостовыми частями изоляторов, и т. п.

Реальный удельный объем конденсаторов, вычисленный делением объема корпуса конденсатора на его емкость, всегда больше. Однако формулы для вычисления теоретических удельных объемов конденсаторов имеют существенное значение, так как позволяют сравнить между собой габариты конденсаторов с различными диэлектриками и вычислить предельный объем, к которому стремится реальный объем при правильной конструкции конденсатора.

Для сравнительной оценки габаритов конденсаторов различных типов в табл. 16 сопоставлены удельные объемы секций конденсаторов различных типов на рабочие напряжения 500—600 в, вычисленные по формуле (15), с удельным объемом электролитического конденсатора на то же напряжение, вычисленным по формуле (17).

Таблица 16

Тип конденсатора	Рабочая напряже- ность поля, кв/см	Диэлек- трическая проницае- мость диэлек- трика	Суммарная толщина обкладок, мм	Удельный объем, см ³ /мкф
Бумажный с фольговыми обкладками, пропитанный неполярным диэлектриком	200	4	7	31
Бумажный с фольговыми обкладками, пропитанный полярным диэлектриком (олеоваксом)	200	~ 8	7	15,5
Металлобумажный	300	4	0,1	11,8
Стирофлексный	100	2,5	7	130
Керамический из сегнето-электрической керамики	10	7500	5	3,8
Электролитический с гладким анодом (сухой)	5000	10	250	2,9

Как видно из данных этой таблицы, использование в качестве диэлектрика в конденсаторе оксидного слоя на алюминии приводит к весьма значительному уменьшению габаритов по сравнению с конденсаторами других типов. Даже сопоставление теоретических объемов электролитического конденсатора и конденсатора с диэлектриком из сегнетоэлектрической керамики, обладающей предельно высоким значением диэлектрической проницаемости, показывает преимущества электролитического конденсатора.

Приведенное в таблице значение удельного объема электролитического конденсатора вычислено для случая гладкого анода. Применение анодов с искусственно увеличенной поверхностью позволяет дополнительно уменьшить габариты электролитических конденсаторов. Для таких конденсаторов формула (17) примет вид:

$$v_{yo} = 0,23 \frac{U_{pab}}{n} d [см^3/мкф], \quad (19)$$

где n — коэффициент увеличения поверхности анода.

Данные табл. 17 относятся к конденсаторам на рабочие напряжения 500—600 в. Это значение представляет собой в настоящее время верхний предел рабочего напряжения для электролитических конденсаторов.

При более низких рабочих напряжениях допускаемая величина напряженности поля в диэлектрике большинства типов конденсаторов понижается вследствие того, что в тонких слоях диэлектрика сильнее проявляется опасность пробоя по случайным слабым местам и включениям. В электролитических конденсаторах величина рабочей напряженности поля в оксидном слое практически не изменяется вплоть до самых низких значений рабочего напряжения. Соответственно этому соотношение удельных объемов с понижением рабочего напряжения становится еще более благоприятным для электролитических конденсаторов.

Для всех изоляционных материалов, применяемых в конденсаторостроении, существует предельная наименьшая толщина, определяемая современным уровнем технологии изготовления материала или особенностями его структуры. Так, например, наименьшая толщина конденсаторной бумаги составляет 5—6 мкн, конденсаторная слюда поставляется с толщиной пластин не меньше 10—15 мкн, керамические конденсаторы могут быть изготовлены с толщиной диэлектрика не меньше 200—300 мкн и т. д.

Соответственно этому при понижении рабочего напряжения конденсатора удельный объем уменьшается только до тех пор, пока возможно уменьшение толщины диэлектрика между обкладками. Когда рабочее напряжение достигает такого значения, при котором используется наименьшая возможная толщина слоя данного диэлектрика, дальнейшее понижение рабочего напряжения не приводит к уменьшению удельного объема конденсатора.

В уравнении (15) величина $\frac{U_{pab}}{E_{pab}}$, равная толщине диэлектрика, при понижении рабочего напряжения достигает значения

$\frac{U_{\text{раб}}}{E_{\text{раб}}} \cdot \delta_{\text{min}}$; при дальнейшем понижении рабочего напряжения эта величина остается постоянной, и удельный объем конденсатора больше не уменьшается.

Для различных типов конденсаторов величина предельного рабочего напряжения, ниже которого их удельный объем уже не зависит от рабочего напряжения, определяется минимальной толщиной диэлектрика δ_{min} и величиной рабочей напряженности поля. Так, например, для бумажных конденсаторов это напряжение имеет значение 150 в, для керамических — 250 в и т. д.

Электролитический конденсатор в этом отношении отличается от конденсаторов всех других типов. Толщина оксидного слоя на вентильном металле прямо пропорциональна напряжению формовки [см. уравнение (7)] в широком интервале напряжений, начиная практически с нескольких вольт; поэтому представляется возможным уменьшать толщину диэлектрика в электролитических конденсаторах вплоть до самых низких рабочих напряжений.

Соответственно этому удельный объем электролитических конденсаторов уменьшается при понижении рабочих напряжений во всем интервале вплоть до самых малых рабочих напряжений, на которые изготавливаются электролитические конденсаторы.

Благодаря этой особенности электролитических конденсаторов, их преимущества в отношении удельного объема при рабочих напряжениях ниже 100 в выделяют их в особую группу конденсаторов, с которой не могут конкурировать конденсаторы любого другого типа.

На рис. 27 приведена зависимость реального удельного объема от величины рабочего напряжения для электролитических конденсаторов типа КЭ с травленным анодом (кривая 1), тех же конденсаторов с гладким анодом (кривая 2), металлобумажных конденсаторов типа КМБГ (кривая 3) и бумажных конденсаторов типа КБГ (кривая 4).

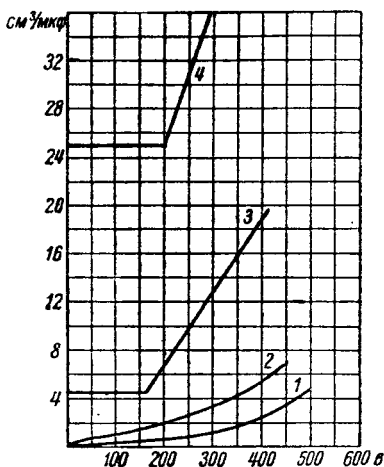


Рис. 27. Зависимость реального удельного объема от рабочего напряжения для электролитических, металлобумажных и бумажных конденсаторов

Удельные объемы на кривых этого рисунка вычислены для каждого напряжения как средние значения для каждого типа конденсаторов по их размерам, предусмотренным действующим ГОСТ и техническими условиями.

§ 5. Современные электролитические конденсаторы

Сухие морозостойкие электролитические конденсаторы, которые выпускаются в настоящее время в Советском Союзе, разделяются на две группы, обозначаемые ОМ и М.

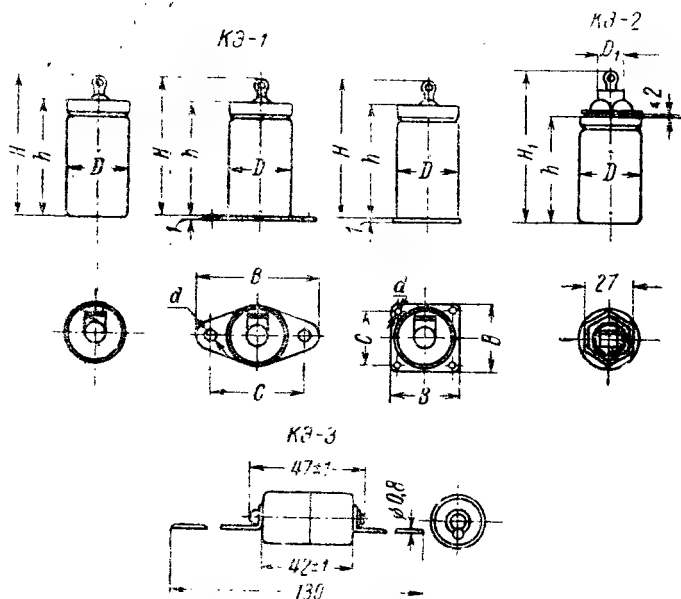


Рис. 28. Корпуса конденсаторов типа КЭ

К группе ОМ относятся конденсаторы с гладкими или слабо травленными анодами. Конденсаторы этой группы отличаются увеличенными габаритами, но зато допускают относительно высокую пульсацию переменного тока и пригодны для работы в интервале температур от -60°C до $+60^{\circ}\text{C}$.

К группе М относятся конденсаторы с травленными анодами. Конденсаторы этой группы имеют уменьшенные габариты, вследствие чего допускают только пониженную пульсацию переменного тока и пригодны для работы в интервале температур от -40°C до -60°C .

Кроме этого, для широкоэвещательной аппаратуры, работающей в отапливаемых помещениях, выпускается специальная

Таблица 17

Группа конденсаторов	ОМ												М					
	+60° C —40° C						+60° C —40° C						+60° C —40° C					
Предельные рабочие температуры	8 12 20 30 50 150 300 400 450						8 12 20 30 50 150 300 400 450 500											
Номинальное рабочее напряжение постоянного тока, в	2—20						10						15 10					
Допустимое максимальное значение составляющей переменного напряжения постоянного тока частоты 50 гц в процентах от номинального рабочего напряжения	при номинальных емкостях конденсаторов, мкф						25						15					
	30—100						15						8 6					
	свыше 100						8						5					
Наибольшее допустимое значение тангенса угла потерь при частоте 50 гц и при температуре +20° ±5° C	0,15						0,1						0,15 0,1					

Примечания. 1. При частоте 100 гц допускаемое наибольшее значение составляющей напряжения переменного тока должно быть в два раза меньше приведенного в табл. 17.

2. Конденсаторы на рабочее напряжение 8 и 12 в группы ОМ отнесены к этой группе только по допускаемому значению составляющей напряжения переменного тока.

серия сухих электролитических конденсаторов типа КЭС на рабочие напряжения 300 и 450 в, пригодных для работы в интервале температур от -10° до $+60^{\circ}\text{C}$. Конденсаторы этой серии имеют травленные аноды и по конструкции и габаритам соответствуют конденсаторам типа КЭ группы М.

В табл. 17 приведены допускаемые значения пульсации переменного тока и наибольшие допускаемые значения тангенса угла потерь для конденсаторов групп ОМ и М различных емкостей и напряжений согласно ГОСТ.

Конструкции конденсаторов типа КЭ, уплотненных в алюминиевых корпусах согласно ГОСТ, представлены на рис. 28.

Размеры корпусов конденсаторов типа КЭ приведены в табл. 18 (КЭ-1 и КЭ-2), табл. 20 (КЭ-3) и на рис. 28.

Таблица 18

Размеры корпусов конденсаторов типа КЭ-1 и КЭ-2

Номера корпусов	Корпус, мм		Фланец, мм						
	D , предельное отклонение $\pm 0,5$ мм	H , предельное отклонение ± 1 мм	H	H_1	D_1	C , предельное отклонение ± 2 мм	B	d	Форма фланца
1	16	28	36	—	—	22	29	3,2	Овальная
2	19	28	36	—	—	25	32		
3	21	35	43	62	1M14	27	34		
4	26	60	68	87	1M14	32	39		
5	34	65	73	93	1M16	29	35	4,3	Квадратная
6	34	90	98	118	1M16	29	35		
7	34	114	122	142	1M16	29	35		
8	50	114	122	—	—	42	50		
9	65	114	122	—	—	55	65		

В табл. 19 и 20 представлены шкалы емкостей и рабочих напряжений, а также размещение конденсаторов различных емкостей и напряжений в корпусах для конденсаторов типа КЭ-1, КЭ-2 и КЭ-3.

Для аппаратуры, подвергающейся эксплуатации в тяжелых климатических условиях, применяются электролитические конденсаторы в герметизированных металлических корпусах со стеклянными изоляторами.

Конструкции герметизированных электролитических конденсаторов типа КЭГ, согласно ВТУ, показаны на рис. 29.

Размеры корпусов конденсаторов типа КЭГ представлены в табл. 21 и 22.

Таблица 19

Шкала емкостей и рабочих напряжений и размещение в корпусах конденсаторов КЭ-1 и КЭ-2

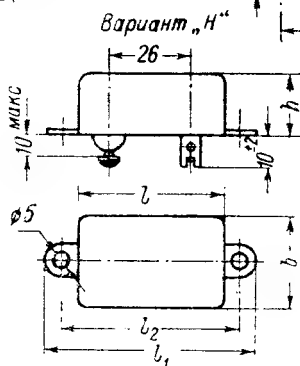
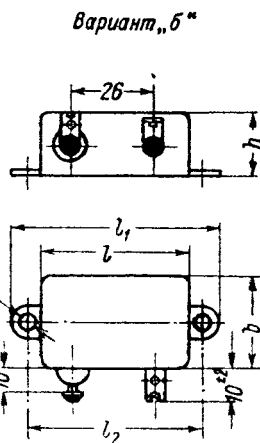
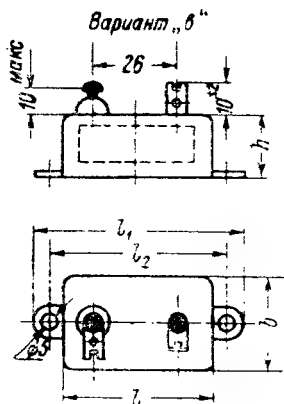
Номинальная емкость, мкФ	Группа	Номинальное рабочее напряжение, в									
		8	12	20	30	50	150	300	400	450	500
		Номера корпусов									
5	ОМ	—	—	—	—	—	—	4	4	5	—
	М	—	—	—	—	—	—	3	3	1	4
10	ОМ	—	1	1	2	3	4	4	6	6	—
	М	—	—	—	—	2	3	4	4	4	5
20	ОМ	—	1	2	3	3	1	5	7	7	—
	М	—	—	1	1	2	3	4	4	5	6
30	ОМ	—	2	3	3	4	5	6	—	—	—
	М	—	1	1	2	3	4	1	—	—	—
50	ОМ	2	3	3	4	5	—	—	—	—	—
	М	—	2	2	3	4	—	—	—	—	—
100	ОМ	3	4	4	5	7	—	—	—	—	—
	М	—	3	3	4	5	—	—	—	—	—
200	ОМ	4	5	5	7	—	—	—	—	—	—
	М	—	4	4	6	—	—	—	—	—	—
500	ОМ	6	6	7	8	—	—	—	—	—	—
	М	—	5	6	7	—	—	—	—	—	—
1000	ОМ	7	8	9	—	—	—	—	—	—	—
	М	—	7	8	—	—	—	—	—	—	—
2000	ОМ	9	9	—	—	—	—	—	—	—	—
	М	—	8	9	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Габаритные размеры конденсаторов, отмеченных звездочкой (*), устанавливаются по соглашению сторон.

В табл. 23 и 24 приведены шкалы емкостей и рабочих напряжений, а также размещение конденсаторов различных емкостей и напряжений в корпусах для конденсаторов типа КЭГ-1 и КЭГ-2.

Наряду с герметизированными конденсаторами в плоских (КЭГ-1) и прямоугольных (КЭГ-2) корпусах, в настоящее время выпускаются герметизированные электролитические конденсаторы в цилиндрических алюминиевых корпусах со стеклянным изолятором в крышке (тип ЭГЦ). Конструкция этих конденсаторов аналогична конструкции конденсаторов КЭ-1.

КЭГ-1



КЭГ-2

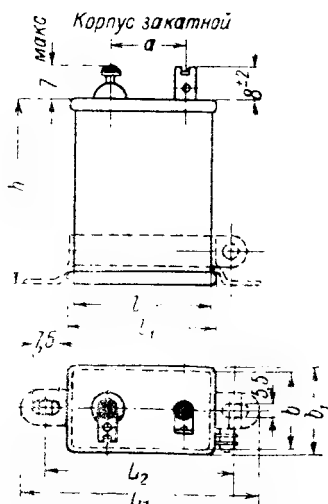
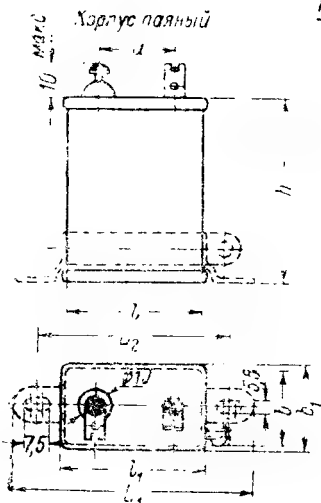


Рис. 29. Корпуса конденсаторов типа КЭГ

Таблица 20

**Шкала емкостей и рабочих напряжений и размещение
в корпусах конденсаторов КЭ-3**

Номиналь- ная емкость, мкф	Группа	Номинальное рабочее напряжение, в								
		8	12	20	30	50	150	300	400	450
		Диаметры корпусов, мм								
2	ОМ	—	—	—	—	—	—	17,5	20,5	20,5
4	ОМ	—	—	—	—	—	17,5	20,5	25,5	—
	М	—	—	—	—	—	—	17,5	20,5	20,5
8	ОМ	—	—	—	—	17,5	20,5	25,5	—	—
	М	—	—	—	—	—	17,5	20,5	25,5	25,5
20	ОМ	—	17,5	17,5	20,5	20,5	—	—	—	—
	М	—	—	—	—	17,5	20,5	25,5	—	—
50	ОМ	17,5	20,5	20,5	25,5	—	—	—	—	—
	М	—	—	17,5	20,5	25,5	—	—	—	—
100	ОМ	25,5	—	—	—	—	—	—	—	—
	М	—	20,5	20,5	—	—	—	—	—	—

Таблица 21

Размеры корпусов конденсаторов типа КЭГ-1

Номера корпусов	Размеры, мм					Наибольший вес, г
	$l \pm 1,0$	$b \pm 1,0$	$h \pm 1,0$	$l_1 \pm 1,0$	$l_2 \pm 1,0$	
1	46	26	18	64	54	45
2	46	26	22	64	54	55
3	46	36	22	64	54	70
4	51	51	25	70	60	110

Таблица 22

Размеры корпусов конденсаторов типа КЭГ-2

Номера корпусов	Размеры, мм								Наиболь- ший вес, г
	$l \pm 1,0$	l_1 не более	$b \pm 1,0$	b_1 не более	$h - 6$	L_1	L_2	d	
1	31	33	22	23	45	58	46	13	57
2	34	36	19	21	60	63	51	15	75
3	45	49	25	29	60	73	61	20	105
4	45	49	30	34	60	73	61	20	115
5	45	49	30	34	80	—	—	20	165
6	45	49	30	34	110	—	—	20	270
7	65	69	35	39	110	—	—	35	400
8	65	69	60	64	110	—	—	35	600

Таблица 23

Шкала емкостей и рабочих напряжений и размещение в корпусах конденсаторов КЭГ-1

Номиналь- ная емкость, мкФ		Группа	Номинальное рабочее напряжение, в									
			8	12	20	30	50	150	300	400	450	500
			Номера корпусов									
2	{	ОМ	—	—	—	—	—	—	1	2	2	—
		М	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—
5	{	ОМ	—	—	—	—	1	1	2	4	4	—
		М	—	—	—	—	—	1	1	2	3	—
10	{	ОМ	—	—	—	—	1	2	4	4	—	—
		М	—	—	—	—	—	1	2	3	3	4
15	{	ОМ	—	—	—	1	1	3	4	—	—	—
		М	—	—	—	—	—	2	3	4	4	—
20	{	ОМ	—	—	1	1	2	4	—	—	—	—
		М	—	—	—	—	1	2	3	4	4	—
30	{	ОМ	—	1	2	2	3	4	—	—	—	—
		М	—	—	—	—	1	3	4	—	—	—
50	{	ОМ	1	1	2	3	3	—	—	—	—	—
		М	—	—	1	1	1	3	—	—	—	—
100	{	ОМ	1	3	3	4	—	—	—	—	—	—
		М	—	1	2	3	4	—	—	—	—	—
200	{	ОМ	3	4	—	—	—	—	—	—	—	—
		М	2	3	4	—	—	—	—	—	—	—
500	{	ОМ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		М	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Технические требования ГОСТ устанавливают, что ток утечки электролитических конденсаторов при 20° не должен превышать значения, вычисленного по формуле:

$$I = kCU \cdot 10^{-3} + m, \quad (20)$$

где I — сила тока, мА ; k — коэффициент, равный 0,1; C — номинальная емкость, $\mu\text{кф}$; U — номинальное рабочее напряжение, в; m — величина, равная 0,2 для емкостей, не превышающих 5 $\mu\text{кф}$; 0,1 — для емкостей от 5 до 50 $\mu\text{кф}$; 0 — для емкостей, превышающих 50 $\mu\text{кф}$.

При повышении температуры окружающей среды до +60°С допускается увеличение коэффициента k в уравнении (20) до 0,3.

Емкость конденсаторов при изменении температуры от 20±5°С до +60°С должна изменяться не более чем на ±15% для конденсаторов группы ОМ и не более чем на 30% для конденсаторов группы М. При охлаждении конденсаторов до крайне отрицательной рабочей температуры емкость должна уменьшаться не более чем на 50%.

Конструкция конденсаторов, крепление их и уплотнения корпусов должны обеспечивать механическую прочность и надежную работу в условиях вибрации и в условиях относительной влажности до 98%. К конден-

Таблица 24

Шкала емкостей и рабочих напряжений и размещение в корпусах конденсаторов КЭГ-2

Номинальная емкость, мкФ	Группа	Номинальное рабочее напряжение, в							
		12	20	30	50	150	300	450	500
		Номера корпусов							
5	ОМ	—	—	—	—	—	—	2	—
	М	—	—	—	—	—	—	—	1
10	ОМ	—	—	—	—	1	2	3	—
	М	—	—	—	—	—	1	2	3
20	ОМ	—	—	—	—	2	3	5	—
	М	—	—	—	—	—	2	3	4
50	ОМ	—	—	—	2	3	6	—	—
	М	—	—	—	1	2	4	—	—
100	ОМ	—	2	2	3	—	—	—	—
	М	—	1	1	2	—	—	—	—
200	ОМ	2	3	4	5	—	—	—	—
	М	—	2	3	4	—	—	—	—
500	ОМ	4	5	6	—	—	—	—	—
	М	2	3	4	—	—	—	—	—
1000	ОМ	6	7	8	—	—	—	—	—
	М	4	4	5	—	—	—	—	—
2000	ОМ	7	8	—	—	—	—	—	—
	М	6	6	—	—	—	—	—	—

саторам в герметизированных корпусах (типа КЭГ) по ВТУ МПСС предъявляют дополнительное требование по устойчивой длительной работе при пониженных давлениях окружающего воздуха. Конденсаторы должны выдерживать длительное воздействие полного номинального напряжения постоянного и переменного тока при наибольшей рабочей температуре и воздействие резких изменений температуры.

Глава пятая

ЭКВИВАЛЕНТНАЯ СХЕМА И ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЕМКОСТИ И ТАНГЕНСА УГЛА ПОТЕРЬ

§ 6. Расчет эквивалентных схем электролитических конденсаторов

В электролитическом конденсаторе отрицательной обкладкой служит электролитический раствор, разделяющий оксидный слой и катод; поэтому сопротивление слоя электролита подключено последовательно к емкости оксидного слоя.

Соответственно этому электролитический конденсатор может быть упрощенно представлен эквивалентной схемой, изображенной на рис. 30. На этом рисунке C_0 — емкость оксидного слоя, r — эквивалентное сопротивление диэлектрических потерь в оксидном слое и r_s — сопротивление прокладки, пропитанной рабочим электролитом.

При измерении емкости и тангенса угла потерь на мостах с последовательным соединением емкости и сопротивления эквивалентная последовательная емкость и тангенс угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ для схемы рис. 30 выразятся следующим образом:

$$C_r = C_0; \quad (20)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_0 R = \omega C_0 (r + r_s). \quad (21)$$

Для полной характеристики электролитического конденсатора введем еще в рассмотрение эффективную емкость C_s , которую определим уравнением:

$$C_s = \frac{1}{\omega |Z|}, \quad (22)$$

где $|Z|$ — величина сопротивления конденсатора на переменном токе данной частоты.

Для схемы рис. 30 эффективная емкость C_s может быть выражена уравнением:

$$C_s = \frac{C_0}{\sqrt{1 + \omega^2 R^2 C_0^2}} = \frac{C_0}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}}. \quad (23)$$

Так как согласно уравнению (20) $C_r = C_0$, а C_0 представляет емкость слоя окиси алюминия, температурный коэффициент диэлектрической проницаемости которого равен $-100 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$, то эквивалентная последовательная емкость электролитического конденсатора C_s практически не должна меняться с температурой. Из уравнения (20) следует также, что C_s не зависит от частоты.

Уравнение (21) показывает, что $\operatorname{tg} \delta$ изменяется линейно с изменением произведения ωR , где $R = r + r_s$; в этой сумме существенно зависит от температуры слагаемое r_s (сопротивление слоя электролита); естественно предположить, что при низких температурах $r_s \gg r$, а потому при понижении температуры $\operatorname{tg} \delta$ должен изменяться так же, как изменяется r_s .

Однако опыт показывает, что величина C_s в электролитических конденсаторах сильно убывает при понижении температуры. На наличии этой зависимости и основаны требования технических условий на морозостойкие конденсаторы, ограни-

чивающие допускаемое уменьшение C_r при наименьшей рабочей температуре 50%. Не подтверждаются на опыте и требования уравнений (20) и (21) о независимости C_r от частоты и о линейном возрастании $\lg \delta$ с частотой.

Таким образом, схема рис. 30 не учитывает всех особенностей электролитического конденсатора. Эта схема может быть использована как первое приближение только для описания конденсаторов с жидким электролитом, которые работают обычно в сравнительно узком интервале температур и частот.

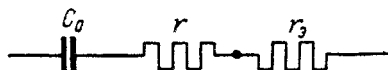


Рис. 30. Простейшая эквивалентная схема электролитического конденсатора

И. И. Морозов [Л. 33] впервые указал на необходимость учитывать емкость анода относительно катода для более полного описания электролитического конденсатора. Позднее Вахенхузен [Л. 34] предложил эквивалентную схему, учитывающую, кроме емкости анода относительно катода, также и наличие сопротивления и индуктивности в аноде и катоде.

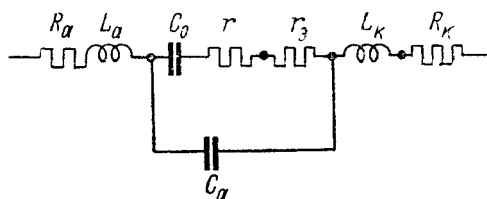


Рис. 31. Полная эквивалентная схема электролитического конденсатора

Такая схема представлена на рис. 31, где C_0 , r и r_3 имеют те же значения, что и на рис. 30; C_a —емкость анода относительно катода, R_a и L_a —сопротивление и индуктивность анодной пластины и R_k и L_k —сопротивление и индуктивность катодной пластины.

При не очень высоких частотах (включающих, однако, весь интервал звуковых частот) величинами R_a , L_a , R_k и L_k можно пренебречь, и схема рис. 31 принимает вид, изображенный на рис. 32. Одновременно со схемой Вахенхузена следует рассмотреть схему, представленную на рис. 33, отличающуюся тем, что емкость C_a включена между границей оксидного слоя и электролита и катодной обкладкой.

Обе эти схемы учитывают дополнительную емкость, образованную слоем электролита между анодом и катодом, в кон-

денсаторе с жидким электролитом или прокладкой, пропитанной рабочим электролитом, в сухом конденсаторе.

Эти схемы были использованы Л. Н. Закгеймом [Л. 35] для вычисления температурно-частотной зависимости емкости и тангенса угла потерь сухих электролитических конденсаторов.

Расчет схемы, изображенный на рис. 32, приводит к следующим выражениям для C_r , $\operatorname{tg} \delta$ и C_g :

$$C_r = C_a + \frac{C_0}{1 - R^2 \omega^2 C_0^2} + \frac{R^2 \omega^2 C_0^4}{(1 - R^2 \omega^2 C_0^2)(R^2 \omega^2 C_0^2 C_a + C_0 + C_a)}; \quad (24)$$

$$\operatorname{tg} \delta = R \omega C_0 \frac{C_0}{C_0 + C_a (1 - R^2 \omega^2 C_0^2)}; \quad (25)$$

$$C_g = \sqrt{\frac{R^2 \omega^2 C_0^3 (C_0^2 + 2C_0 C_a + 2C_a^2 + R^2 \omega^2 C_0^2 C_a^2) + (C_0 + C_a)^2}{1 - R^2 \omega^2 C_0^2}}. \quad (26)$$

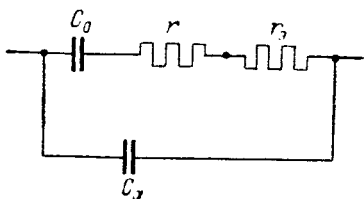


Рис. 32. Упрощенная эквивалентная схема электролитического конденсатора

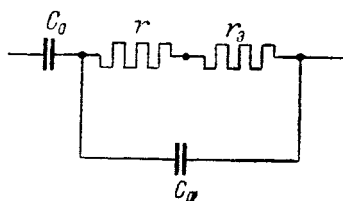


Рис. 33. Вторая упрощенная эквивалентная схема электролитического конденсатора

Исследование уравнений (24), (25) и (26) показывает, что при $C_a = 0$ эти уравнения переходят соответственно в уравнения (20), (21) и (23).

$$C_r \rightarrow C_a + C_0, \operatorname{tg} \delta \rightarrow 0 \text{ и } C_g \rightarrow C_a + C_0 \text{ при } R \omega \rightarrow 0;$$

$$C_r \rightarrow C_a, \operatorname{tg} \delta \rightarrow 0 \text{ и } C_g \rightarrow C_a \text{ при } R \omega \rightarrow \infty.$$

В зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от $R \omega$ имеется максимум при значении:

$$R \omega = \sqrt{1 - \frac{C_0}{C_a}}.$$

Величина $\operatorname{tg} \delta_{\max} = \frac{C_0}{C_a} \sqrt{1 - \frac{C_0}{C_a}}$ и C_r при $R \omega$, соответствующем

максимуму $\operatorname{tg} \delta$, равняется:

$$C_r^m = \frac{C_0}{2} + C_a. \quad (27)$$

Аналогичный расчет схемы, изображенный на рис. 33, приводит к следующим выражениям для C_r , $\operatorname{tg} \delta$ и C_s :

$$C_r = \frac{C_0 + R^2 \omega^2 C_0 C_a^2}{1 + R^2 \omega^2 C_a (C_0 + C_a)}; \quad (28)$$

$$\operatorname{tg} \delta = R \omega C_0 \frac{1}{1 + R^2 \omega^2 C_a (C_0 + C_a)}; \quad (29)$$

$$C_s = \frac{C_0 (1 + R^2 \omega^2 C_a^2)}{\sqrt{1 + R^2 \omega^2 (C_0^2 + 2 C_0 C_a + 2 C_a^2) + R^4 \omega^4 C_a^2 (C_0 + C_a)^2}}. \quad (30)$$

Исследование уравнений (28), (29) и (30) также показывает, что при $C_a = 0$ эти уравнения переходят соответственно в уравнения (20), (21) и (23):

$$C_r \rightarrow C_0, \operatorname{tg} \delta \rightarrow 0 \text{ и } C_s \rightarrow C_0 \text{ при } R \omega \rightarrow 0;$$

$$C_s \rightarrow \frac{C_0 C_a}{C_0 + C_a}, \operatorname{tg} \delta \rightarrow 0 \text{ и } C_r \rightarrow \frac{C_0 C_a}{C_0 + C_a} \text{ при } R \omega \rightarrow \infty.$$

В зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от $R \omega$ имеется максимум при значении

$$R \omega = \frac{1}{\sqrt{\frac{C_a}{C_0}}}.$$

Величина

$$\operatorname{tg} \delta_{\max} = \frac{\frac{C_0}{C_a}}{2 \sqrt{1 + \frac{C_0}{C_a}}}$$

и C_r при $R \omega$, соответствующем максимуму $\operatorname{tg} \delta$, равняется

$$C_r^m = \frac{C_0 (C_0 + 2 C_a)}{2 (C_0 + C_a)}. \quad (31)$$

Естественно, что и для схем рис. 32 и 33, может быть использовано соотношение (23), но оно должно быть переписано в виде:

$$C_s = \frac{C_r}{\sqrt{1 + R^2 \omega^2 C_r^2}} = \frac{C_r}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}}, \quad (23a)$$

где C_r и $\operatorname{tg} \delta$ —величины, измеренные на мосте с последовательным включением емкости и сопротивления.

Полученные выражения показывают, что при учете емкости анода относительно катода можно вычислить частотный ход C_r и $\operatorname{tg} \delta$. Однако для численных расчетов необходимо знать величину емкости C_a .

Емкость анода относительно катода C_a может быть определена по формуле:

$$C_a = \frac{\varepsilon S}{4\pi d}, \quad (32)$$

где S —полная площадь анода или катода; ε —диэлектрическая проницаемость прокладки, пропитанной электролитом, и d —толщина пропитанной прокладки.

Для приблизительной оценки величины ε были собраны макеты цилиндрических конденсаторных секций с электродами из свинцово-оловянной фольги площадью $45 \times 8,5 = 382,5 \text{ см}^2$ и диэлектриком из бумаги, пропитанной рабочим электролитом, применяемым в производстве морозостойких электролитических конденсаторов. Измерение емкости этих секций было произведено на мостовой схеме при частоте 50 гц. Секции перед измерениями охлаждались до -75°C . При этой температуре сопротивление секций настолько возросло, что становилось возможным измерение их емкости.

Диэлектрическая проницаемость пропитанной бумаги, вычисленная из этих измерений, имела следующие значения: $\varepsilon = 23$ для двух слоев бумаги толщиной по 100 мкн; $\varepsilon = 20$ для двух слоев бумаги толщиной по 60 мкн. Приняв $\varepsilon = 20$, можно вычислить значения C_a для электролитических конденсаторов разной емкости и на различные рабочие напряжения.

В качестве примера были выбраны конденсаторы емкостью 10 мкф на 450, 300 и 30 в рабочего напряжения из нетравленной фольги. Вычисления по формуле (32) дают для C_a этих конденсаторов следующие значения:

конденсатор на 450 в:

$$d = 2 \times 100 \text{ мкн}; \quad S = 1350 \text{ см}^2; \quad C_a = 0,12 \text{ мкф};$$

конденсатор на 300 в:

$$d = 100 \text{ мкн}; \quad S = 900 \text{ см}^2; \quad C_a = 0,14 \text{ мкф};$$

конденсатор на 30 в:

$$d = 60 \text{ мкн}; \quad S = 100 \text{ см}^2; \quad C_a = 0,030 \text{ мкф};$$

конденсатор на 30 в:

$$d = 180 \text{ мкн (прокладка из ткани)}; \quad S = 100 \text{ см}^2; \quad C_a = 0,01 \text{ мкф}.$$

На рис. 34 и 35 построены кривые зависимости C_r и C , от $R\omega$, вычисленные по уравнениям (24) и (26) для значений

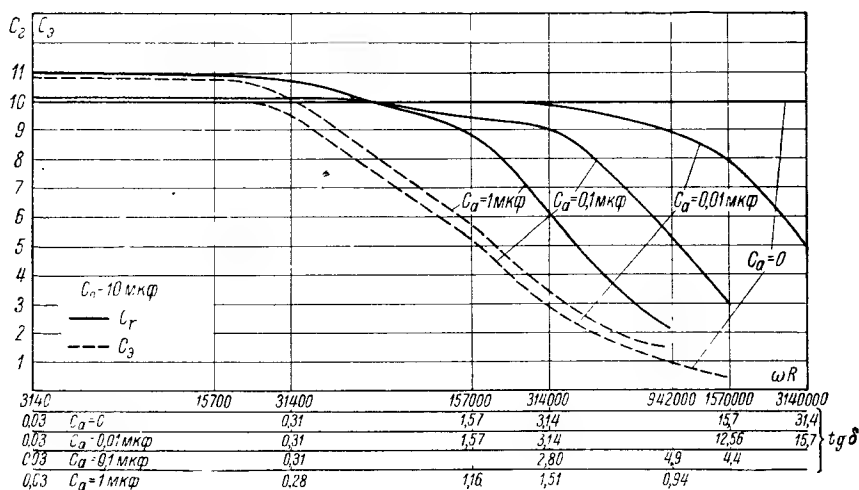


Рис. 34. Зависимость последовательной и эффективной емкости от $R\omega$ для схемы рис. 32

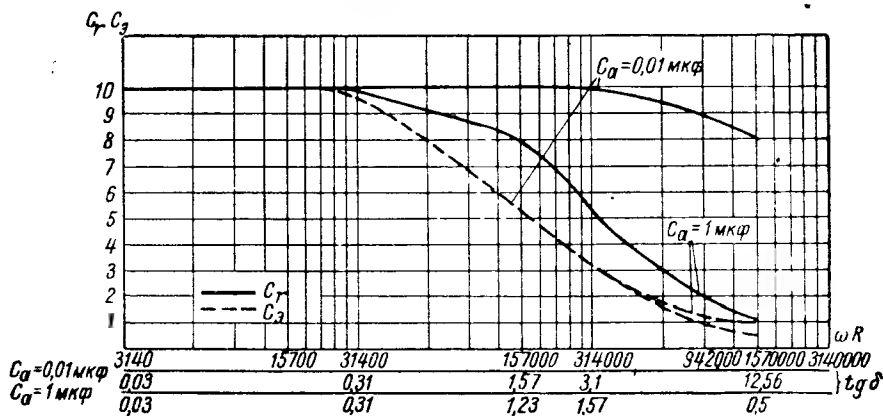


Рис. 35. Зависимость последовательной и эффективной емкости от $R\omega$ для схемы рис. 33; $C_0 = 10 \text{ мкф}$

$C_a = 0,01 \text{ мкф}$, $0,1 \text{ мкф}$ и 1 мкф при $C_0 = 10 \text{ мкф}$ (рис. 34) и уравнениям (28) и (30) для значений $C_a = 0,01 \text{ мкф}$ и 1 мкф при $C_0 = 10 \text{ мкф}$ (рис. 35). На этих рисунках по осям абсцисс отложены также значения $\text{tg } \delta$ для каждого значения C_a , вычисленные по уравнениям (25) и (29) соответственно. На рис. 34

приведена для сравнения зависимость C_r и C_s от $R\omega$ для конденсатора с $C_0 = 10$ мкф, вычисленная по уравнениям (20) и (23) (при $C_a = 0$).

При переходе к другим емкостям C_0 графики рис. 34 и 35 сохраняют свое значение при сохранении отношения $\frac{C_0}{C_a}$, но масштаб по оси ординат изменяется пропорционально, а по оси абсцисс - обратно пропорционально изменению емкости C_0 .

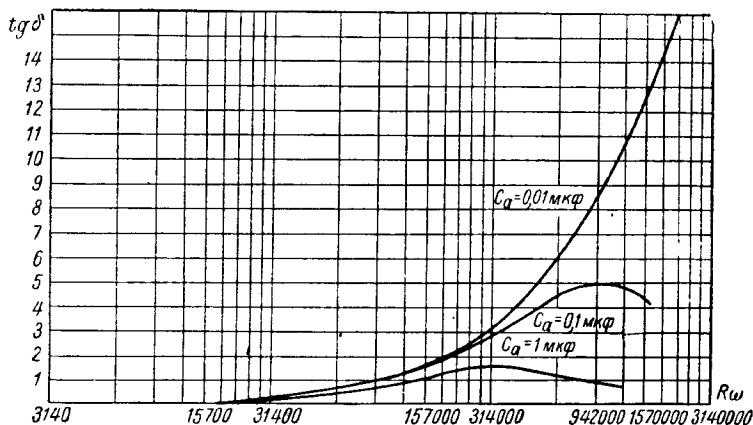


Рис. 36. Зависимость тангенса угла потерь от $R\omega$; $C_0 = 10$ мкф

Так, например, для $C_0 = 100$ мкф кривая рис. 34 для $C_a = 0,1$ мкф будет относиться к $C_a = 1$ мкф, все величины по оси ординат увеличатся, а по оси абсцисс уменьшатся в 10 раз.

Таким образом, дальнейшие рассуждения будут вестись для конденсаторов емкостью $C_0 = 10$ мкф, что, однако, не отразится на общности выводов.

Рассмотрение кривых рис. 34 и 35 показывает, что C_r не зависит от $R\omega$ при $C_a = 0$. При C_a , отличном от нуля, C_r убывает с увеличением $R\omega$, причем убывание C_r начинается при тем меньших значениях $R\omega$ и идет тем быстрее, чем больше C_a ; C_s практически одинаково зависит от $R\omega$ при всех значениях C_a , включая $C_a = 0$.

Зависимость $\text{tg } \delta$ от $R\omega$, вычисленная по уравнению (25), представлена на рис. 36. [Уравнение (29) дает аналогичную зависимость]. В табл. 25 приведены значения $R\omega$, при которых $\text{tg } \delta$ проходит через максимум и соответствующие максимуму $\text{tg } \delta$ значения C_r^m для $C_0 = 10$ мкф.

Таблица 25

Схема рис. 32					Схема рис. 33				
C_a мкф	$\frac{(R\omega)_{\max}}{1 + \frac{C_0}{C_a}}$	$(R)_{\max}$ при $\omega = 314$	$\operatorname{tg} \delta_{\max}$	C_r^m мкф	$\frac{(R\omega)_{\max}}{1 + \frac{C_0}{C_a}}$	$(R)_{\max}$ при $\omega = 314$	$\operatorname{tg} \delta_{\max}$	C_r^m мкф	
0	∞	∞	∞	10	∞	∞	∞	10	
0,01	$3,16 \cdot 10^6$	104	15,8	5,01	$3,16 \cdot 10^6$	104	15,8	5,005	
0,1	$1,00 \cdot 10^6$	3216	5	5,1	$1,00 \cdot 10^6$	3216	5	5,05	
1	$0,30 \cdot 10^6$	1050	1,4	6	$0,3 \cdot 10^6$	1050	6	5,4	

Как видно из кривых рис. 34, 35 и 36 и из данных табл. 25, схемы рис. 32 и 33 при интересующих нас значениях C_a дают практически одинаковые зависимости C_r , C_g и $\operatorname{tg} \delta$ от $R\omega$. Только при весьма больших значениях C_a (около 1 мкф) начинает наблюдаться разница в поведении этих двух схем.

§ 7. Зависимость емкости и тангенса угла потерь сухих электролитических конденсаторов от температуры и частоты

Сопротивление рабочего электролита в электролитическом конденсаторе существенно зависит от температуры. Таким образом, в эквивалентных схемах рис. 32 и 33 величиной, сильно изменяющейся с температурой, является $R = r + r_g$, причем в этом уравнении r_g быстро возрастает с понижением температуры, и при низких температурах можно полагать $R \approx r_g$.

Эквивалентные схемы рис. 32 и 33 могут быть использованы для объяснения температурной зависимости C_r , C_g и $\operatorname{tg} \delta$.

Однако рассмотрение данных табл. 25 показывает, что при попытке объяснить температурные зависимости характеристик электролитического конденсатора влиянием емкости анода относительно катода мы наталкиваемся на количественные несоответствия.

Как было показано выше, значение $C_a \approx 0,1$ мкф приблизительно соответствует конденсатору на рабочие напряжения 300 и 450 в емкостью 10 мкф с гладкой анодной фольгой. Исследование температурной зависимости емкости таких конденсаторов показывает, что при охлаждении конденсаторов емкость C_r , измеренная при частоте 50 гц, понижается до 5 мкф и даже до более низких значений раньше, чем достигается

максимум $\operatorname{tg} \delta$, и при значениях $\operatorname{tg} \delta$, когда они значительно меньше 5.

На рис. 37 приведены зависимости емкости C_r от температуры для следующих электролитических конденсаторов: 1—конденсатора 10 мкф 450 в с травленным анодом и бумажной прокладкой, пропитанной рабочим электролитом № 1; 2—конденсатора 10 мкф 450 в с гладким анодом и бумажной прокладкой, пропитанной тем же электролитом; 3—конденсатора 10 мкф 300 в с травленным анодом и бумажной прокладкой, пропитанной тем же электролитом; 4—конденсатора 10 мкф 300 в с гладким анодом и бумажной прокладкой, пропитанной тем же электролитом; 5—конденсатора 10 мкф 30 в с гладким анодом и тканевой прокладкой, пропитанной рабочим электролитом № 3 (ниже будет показано, что применение тканевых прокладок и электролита № 3 обеспечивает меньшую температурную зависимость емкости и $\operatorname{tg} \delta$); 6—конденсатора 10 мкф 300 в с гладким анодом и тканевой прокладкой, пропитанной тем же электролитом.

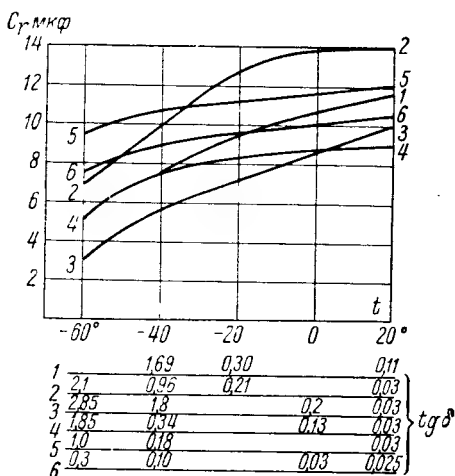


Рис. 37. Зависимость последовательной емкости от температуры для разных электролитических конденсаторов

сатора 10 мкф 300 в с гладким анодом и тканевой прокладкой, пропитанной тем же электролитом.

По оси абсцисс на этом рисунке отложены также значения $\operatorname{tg} \delta$ для каждой температуры, при которой производились измерения емкости конденсаторов.

Рассмотрение кривых рис. 37 показывает, что для конденсаторов самых разнообразных типов (на низкие и высокие напряжения, с травленными и гладкими анодами) наблюдается плавное изменение C_r с температурой. В интервале температур от -20° до -60°C не существует участков, на которых C_r оставалось бы постоянным и не зависело бы от температуры. Этим кривые зависимости C_r от температуры для реальных конденсаторов также отличаются от кривых рис. 34 и 35, для которых характерен определенный (для каждого значения C_a) участок, где C_r не зависит от R (при постоянном ω) и, следовательно, от температуры.

Для более точного сопоставления реальных температурных

зависимостей C_r с кривыми рис. 34 и 35 необходимо установить зависимость r_s от температуры для конденсаторов различных типов.

Величина сопротивления прокладки r_s может быть вычислена по формуле:

$$r_s = \rho \frac{l}{S} \varphi, \quad (33)$$

где

ρ —удельное объемное сопротивление электролита;

l —толщина прокладки;

S —удвоенная площадь анода конденсатора и

φ —коэффициент, характеризующий структуру материала прокладки (φ равняется отношению сопротивления пропитанной электролитом прокладки к сопротивлению слоя электролита той же толщины и площади).

Пользуясь этой формулой и зная температурную зависимость удельного сопротивления электролита и величину φ , можно вычислить температурную зависимость сопротивления r_s для различных конденсаторов по толщине прокладки и размерам анода.

В целях получения данных для вычисления r_s были произведены измерения температурной зависимости удельного сопротивления трех электролитов разного состава, применяемых в производстве электролитических конденсаторов. Эти электролиты обозначены: № 1, № 2 и № 3.

В табл. 26 приведены температурные зависимости удельного сопротивления этих электролитов.

Таблица 26

Зависимость удельного сопротивления рабочих электролитов от температуры

Наименование электролита	Удельное сопротивление, ом · см						
	60	20	- 10	- 30°	- 40	- 50	- 60
№ 1	330	1500	6000	—	65 000	—	1 200 000
№ 2	250	1300	—	17 000	57 000	300 000	500 000
№ 3	600	1050	—	12 000	34 000	83 000	220 000

Вторая величина, необходимая для расчета сопротивления прокладки, φ является очень важной характеристикой прокладочного материала.

Можно было предполагать, что если величина φ характеризует проницаемость прокладочного материала, то она не

должна зависеть от состава рабочего электролита и температуры.

В целях проверки этого предположения, а также для непосредственной оценки величины φ были произведены измерения температурной зависимости сопротивления прокладочной бумаги и трех сортов тканей—перкаля, батиста и вольты, пропитанных электролитами № 1 и № 2.

Измерения производились на образцах пропитанных прокладок определенной площади и толщины, зажатых между обкладками из свинцово-оловянной фольги, на мосте переменного тока при частоте 50 гц.

Результаты этих измерений сопоставлялись с температурной зависимостью удельного сопротивления соответствующих электролитов и по этим данным вычислялась величина φ .

Полученные данные представлены в табл. 27.

Таблица 27

Результаты измерений величин φ

Прокладка	φ при электролите № 1				
	+ 20°	0°	— 20°	— 40°	— 60°
Бумага толщиной 100 мкн	94	200	270	330	250
» » 60 »	290	767	840	2000	—
» » 30 »	194	580	535	575	—
Перкаль » 190 »	19	85	100	97	—
Батист » 200 »	19	55	62	119	175
Вольта » 200 »	15	48	55	59	55

Продолжение

Прокладка	φ при электролите № 2				
	+ 20°	0°	— 20°	— 40°	— 60°
Бумага толщиной 100 мкн	25	30	45	46	40
» » 60 »	35	—	—	—	—
Перкаль » 190 »	5,3—6,4	4,8—6,9	5,3—11,0	5,5—7,3	5,0—5,6
Батист » 200 »	4,3—6,8	3,5—7,5	5,1—8,8	5,1—7,0	4,5—7,3
Вольта » 200 »	5,5—9,5	5,0—10,0	5,6—11,3	3,0—6,8	4,4—6,5

Данные, приведенные в табл. 27, показывают резкую зависимость величины φ от состава электролита, а для электролита № 1—также значительную зависимость величины φ и от температуры.

Сопоставление физических свойств электролитов № 1 и № 2 показывает, что эти электролиты отличаются температурой начала кристаллизации. Если в электролите № 1 кристаллизация начинается при комнатной температуре, то электролит № 2 остается прозрачным жидким телом до температуры -60°C .

Повидимому, причиной более высоких значений φ для электролита № 1 и возрастания этой величины с понижением температуры является кристаллизация электролита в порах прокладочного материала. Откладывающиеся в порах кристаллы борной кислоты или боратов аммония, содержащихся в электролитах, забивают эти поры, изменяют структуру прокладочного материала и увеличивают общее сопротивление пропитанной прокладки. Естественно, что при понижении температуры степень кристаллизации электролита возрастает, вследствие чего φ увеличивается при низких температурах.

Вторая половина табл. 27, в которой содержатся данные для величины φ , измеренной с электролитом № 2, показывает, что эта величина действительно характеризует прокладочный материал и не зависит от температуры.

Таблица 28

Изменение емкости электролитических конденсаторов при температуре -40°C и -60°C

Номера конденсаторов	Наименование конденсатора	$R_1, -40^{\circ}\text{C}$ ом	$R_2, -60^{\circ}\text{C}$ ом	$\Delta C_{r_1}, -40^{\circ}\text{C}$		$\Delta C_{r_2}, -60^{\circ}\text{C}$	
				измеренное, %	вычисленное, %	измеренное, %	вычисленное, %
1	10 мкф, 450 в, травленный анод, $C_a = 0,03$ мкф . . .	1160 ($\varphi = 300$)	21 200 ($\varphi = 300$)	35,6	4,0	—	—
2	10 мкф, 450 в, гладкий анод, $C_a = 0,12$ мкф . . .	290 ($\varphi = 300$)	5 300 ($\varphi = 300$)	28,5	2,3	50,0	81
3	10 мкф, 300 в, травленный анод, $C_a = 0,05$ мкф . . .	660 ($\varphi = 300$)	12 000 ($\varphi = 300$)	42,0	2,0	70,0	87
4	10 мкф, 300 в, гладкий анод, $C_a = 0,14$ мкф . . .	220 ($\varphi = 300$)	4 000 ($\varphi = 300$)	17,5	0	45,0	65
5	10 мкф, 30 в, гладкий анод, $C_a = 0,01$ мкф . . .	61 ($\varphi = 10$)	400 ($\varphi = 10$)	10,0	0	18,3	0
6	10 мкф, 300 в, гладкий анод, $C_a = 0,08$ мкф . . .	6,8 ($\varphi = 10$)	44 ($\varphi = 10$)	12,6	0	25	0

Данные этих измерений показывают также, что для бумаги, применяемой для прокладок, пропитанных рабочим электролитом, величина φ имеет значения в пределах 25—35; для тканей — перкаля, батиста и вольты — величина φ много меньше и имеет значения в пределах 4—10.

Полученные результаты позволяют сделать два весьма важных вывода для производства морозостойких электролитических конденсаторов.

1. Структура прокладки может очень значительно влиять на сопротивление пропитанной прокладки, увеличивая его в десятки и даже сотни раз. Из исследованных прокладочных материалов наилучшие характеристики имеют ткани типа перкаля, батиста и вольты, для которых φ имеет значение в пределах 4—10.

Улучшение характеристик морозостойких электролитических конденсаторов при использовании тканевых прокладок установил С. С. Гутин [Л. 36].

2. При выборе рабочих электролитов для морозостойких конденсаторов следует уделять внимание не только температурному ходу удельного сопротивления, но и добиваться отсутствия кристаллизации электролита во всем интервале рабочих температур.

Этому последнему требованию хорошо удовлетворяют электролиты № 2 и № 3, причем электролит № 3 отличается лучшим температурным ходом удельного сопротивления.

Для интересующего нас вычисления значений сопротивления прокладок при низких температурах можно воспользоваться данными табл. 27.

Расчет произведен для конденсаторов емкостью 10 мкф на 450 в и 300 в рабочего напряжения с гладкими и травлеными анодами и бумажными прокладками, пропитанными электролитом № 1, а также для конденсаторов емкостью 10 мкф на 30 в и 300 в рабочего напряжения с гладким анодом и перкалевой прокладкой, пропитанной электролитом № 3. В табл. 28 приведены вычисленные для температур -40 и -60°C значения сопротивления прокладки R для каждого типа конденсаторов, причем при вычислении R использованы максимальные измеренные для каждого случая значения φ . В последних столбцах сопоставлены измеренные по кривым рис. 37 и вычисленные по уравнению (24) для частоты 50 гц изменения емкости C_r .

Сопоставление вычисленных и измеренных изменений C_r отчетливо показывает, что температурная зависимость емкости не может быть объяснена только влиянием емкости анода относительно катода. То обстоятельство, что для конденсаторов № 2, 3 и 4 при -60°C вычисленные изменения емкости превос-

ходят наблюдаемые на опыте, свидетельствует о том, что выбранные для вычисления наибольшие значения φ завышены. Реальное сопротивление прокладок ниже, чем вычисленное в табл. 28.

Несмотря на это, вычисления показывают, что при -40°C емкость C_r должна оставаться практически еще неизменной для всех рассмотренных типов конденсаторов. Однако измерения дают значительные уменьшения емкости C_r при этой температуре.

Таким образом, можно установить, что помимо изменений емкости C_r , связанных с влиянием емкости C_a анода относительно катода, существуют еще и другие причины, уменьшающие емкость при понижении температуры. При -60°C для конденсаторов № 2, 3 и 4 изменения емкости C_r уже существенно определяются влиянием емкости C_a , а для конденсаторов № 5 и 6 все еще продолжает действовать другой механизм.

Как указывалось выше, конденсаторы № 1, 2, 3 и 4 собраны с бумажными прокладками и электролитом № 1. Если изготовить такие конденсаторы с прокладками из ткани, то значения R при низких температурах, как показывают данные табл. 27, будут меньше в 3–5 раз, чем приведенные в табл. 28. Если применить при этом еще и электролит № 3, то будет достигнуто уменьшение сопротивления при температурах -40 и -60°C в 50–100 раз по сравнению с сопротивлениями, приведенными в табл. 28. Очевидно, что в этом последнем случае влияние емкости C_a на температурную зависимость C_r будет исключено во всем интервале рабочих температур и не только при частоте 50 Гц , но и при более высоких частотах. Однако и для этих конденсаторов имеется некоторая температурная зависимость емкости C_r . Примером таких конденсаторов являются конденсаторы № 5 и 6 в табл. 28.

Так как указанная зависимость C_r от температуры имеет место при таких значениях R , при которых C_a еще не влияет на величину C_r (прямолинейный участок, параллельный оси абсцисс, на кривых рис. 34), то для этого интервала значений R можно считать достаточным приближением схему рис. 30, не учитывающую емкости C_a . Для такой схемы, как показывает уравнение (20), $C_r = C_0$. Таким образом, мы приходим к заключению, что имеется зависимость емкости оксидного слоя от температуры, значительно превышающая ту, которая могла бы быть объяснена температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости окиси алюминия.

Так как характер этой зависимости, как показывает опыт, тесно связан со свойствами электролита, то, повидимому, следует отказаться от предположения о постоянстве действующей толщины оксидного слоя на металле, определяющей емкость

этого слоя. Можно допустить, что обкладка конденсатора со стороны электролита способна перемещаться при изменении вязкости и электропроводности электролита, изменяя действующую толщину диэлектрика.

Наличие зависимости емкости оксидного слоя от температуры заставляет рассматривать C_0 в уравнениях (24), (25), (26), (28), (29) и (30) как функцию температуры, и так как количественно эта зависимость не установлена, то точный расчет по перечисленным выше формулам невозможен.

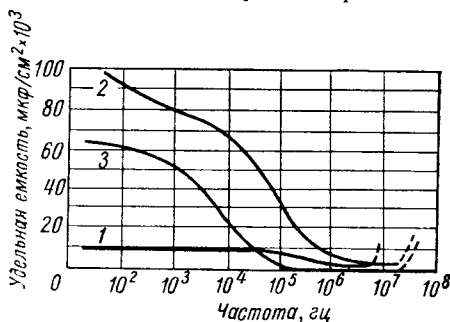


Рис. 38. Зависимость емкости от частоты для трех различных конденсаторов

уравнения представляют зависимость емкости и тангенса угла потерь от частоты.

На рис. 38 представлена зависимость емкости от частоты, измеренная при комнатной температуре для трех конденсаторов: 1 — на рабочее напряжение 500 в с гладким анодом, 2 — на рабочее напряжение 50 в с гладким анодом и 3 — на рабочее напряжение 500 в с травленным анодом.

На рис. 39 приведена зависимость тангенса угла потерь от частоты для этих же трех конденсаторов.

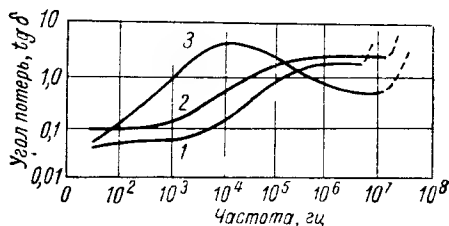


Рис. 39. Зависимость тангенса угла потерь от частоты для трех различных конденсаторов

На рис. 40 приведены зависимости тангенса угла

потерь от частоты, измеренные при температуре -40°C , для четырех конденсаторов на рабочее напряжение 450 в, отличающихся материалом прокладки и анодами: 1 — с гладким анодом и прокладкой из перкаля, 2 — с травленным анодом и прокладкой из перкаля, 3 — с гладким анодом и прокладкой из бумаги и 4 — с травленным анодом и прокладкой из бумаги.

Рис. 38, 39 и 40 показывают, что рассмотренные выше эквивалентные схемы, учитывающие емкость анода относительно катода, дают также качественно правильную картину зависи-

мости емкости и тангенса угла потерь от частоты, причем, в соответствии с требованиями теории, в конденсаторах с травлеными анодами, в конденсаторах на более низкие рабочие напряжения и в конденсаторах, имеющих прокладку с более высоким значением коэффициента φ , наблюдается смещение начала зависимости емкости от частоты и максимума тангенса угла потерь в сторону низких частот.

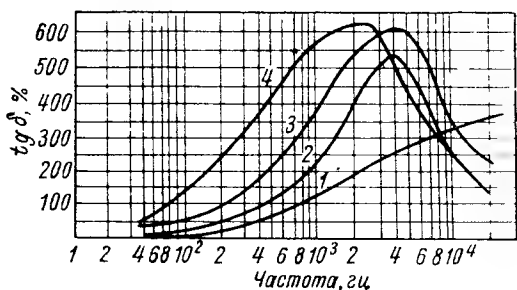


Рис. 40. Зависимость тангенса угла потерь от частоты — 40°С для конденсаторов на 450 в рабочего напряжения с различными анодами и прокладками

Учитывая приведенные в настоящей главе данные, следует признать, что наибольшее допустимое уменьшение C_r при наименьшей рабочей температуре или наибольшей рабочей частоте не может полностью характеризовать электролитический конденсатор. Конденсаторы, имеющие равное уменьшение C_r , могут сильно отличаться величиной $\text{tg } \delta$. Такие конденсаторы, с точки зрения их электрических характеристик, не могут считаться равноценными.

Очевидно, что наряду с максимально допустимым снижением емкости C_r должна задаваться и наибольшая допустимая величина $\text{tg } \delta$. Если учесть, что введенная выше величина эффективной емкости [уравнение (22)] однозначно связана с величинами C_r и $\text{tg } \delta$, измеренными в опыте, соотношением (23а):

$$C_s = \frac{C_r}{\sqrt{1 - \text{tg}^2 \delta}} \quad (23a)$$

и что величина C_s легко измеряется по току, протекающему через конденсатор при заданном напряжении и заданной частоте, то можно достаточно определенно характеризовать конденсатор, установив дополнительно максимально допустимое снижение емкости C_s в предельных рабочих условиях.

Введение в технические требования наибольшего допустимого значения $\operatorname{tg} \delta$ при крайней отрицательной рабочей температуре позволяет наметить пути приближенного расчета морозостойкого электролитического конденсатора.

В основу этого расчета должно быть положено требование сохранения во всем интервале рабочих температур таких соотношений в конденсаторе, при которых емкость анода относительно катода C_a еще не оказывает влияния на температурную зависимость C_r и $\operatorname{tg} \delta$. Как было установлено выше, применение прокладок с низким значением φ и некристаллизующихся электролитов позволяет соблюсти эти соотношения для электролитических конденсаторов во всем диапазоне рабочих напряжений.

Методику такого расчета удобно пояснить на конкретных примерах.

Пример 1. Требуется рассчитать конденсатор емкостью 10 мкф на 450 в рабочего напряжения, пригодный для работы до -60°C . Наибольшее допустимое значение $\operatorname{tg} \delta$ при -60°C не должно превышать 0,5 при частоте 50 гц.

Определим наибольшее значение сопротивления прокладки при 60°C из соотношения:

$$R = \frac{\operatorname{tg} \delta}{\omega C_0} = \frac{0,5}{314 \cdot 10 \cdot 10^{-6}} \approx 160 \text{ ом.}$$

Вычислим по значению удельного сопротивления электролита при -60°C (см. электролит № 3 в табл. 27) и значению φ прокладки, которое мы примем равным 10 (перкаль), наименьшую необходимую площадь анода из соотношения:

$$S = \rho \frac{l}{R} \varphi = 2,2 \cdot 10^5 \cdot \frac{180 \cdot 10^{-4}}{160} \cdot 10 = 250 \text{ см}^2;$$

вычислим также величину C_a :

$$C_a = \frac{\varepsilon S}{4\pi l} = \frac{250 \cdot 20}{4\pi \cdot 180 \cdot 10^{-4}} \cdot 10^{-6} = 0,022 \text{ мкф}$$

и убедимся по уравнению (24), что при полученных значениях C_a и R мы находимся еще на прямолинейном участке кривой для C_r .

Так как для получения емкости 10 мкф при гладком аноде для нашего конденсатора необходима площадь $S = 1350 \text{ см}^2$, то полученный результат позволяет выбрать для рассматриваемого конденсатора травленный анод с максимальным увеличением поверхности, равным $\frac{1350}{250} \approx 5$.

Если бы рассчитываемый конденсатор должен был удовлетворять поставленным требованиям при частоте 500 гц, то наибольшее сопротивление R равнялось бы 16 ом и наименьшая необходимая площадь анода 2500 см², т. е. даже при гладком аноде ($S = 1350 \text{ см}^2$) конденсатор не мог бы удовлетворить заданным требованиям.

Следует отметить, что при точном вычислении наибольшего значения R нужно было бы учитывать зависимость C_0 от температуры. Так как эту зависимость учесть нельзя, мы полагаем C_0 постоянным, что, однако, не

вносит большой погрешности и создает некоторый „коэффициент запаса“ в нашем расчете.

Пример 2. Требуется рассчитать конденсатор емкостью 10 мкф на 30 в рабочего напряжения, пригодный для работы до 60° С. Наибольшее допустимое значение $\operatorname{tg} \delta$ при — 60° С не должно превышать 0,5 при частоте 50 гц.

В этом случае мы также получим для наибольшего значения сопротивления $R = 160$ ом и для наименьшей площади анода (при электролите № 3 и перкалевой прокладке) $S = 250$ см². Однако, так как для получения емкости в 10 мкф при гладком аноде достаточна площадь $S = 100$ см², то поставленным требованиям удовлетворить нельзя. При гладком аноде и $\varphi = 10$ величина $\operatorname{tg} \delta$ будет иметь значение:

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_0 R \frac{l}{S} \approx 314 \cdot 10 \cdot 10^{-6} \cdot 2,2 \cdot 10^5 \cdot \frac{180 \cdot 10^{-4}}{100} \cdot 10 = 1,25$$

и только применением прокладочного материала с $\varphi = 5$ можно получить в поставленных условиях $\operatorname{tg} \delta \approx 0,6$.

Глава шестая

ТЕПЛОВОЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

§ 8. Расчет распределения температуры в конденсаторе цилиндрической формы

Относительно большие токи утечки и высокие значения тангенса угла потерь приводят к тому, что при включении электролитического конденсатора в цепь пульсирующего напряжения в нем выделяется заметное количество тепла.

При тех удельных емкостях, какие достигаются в современных малогабаритных сухих электролитических конденсаторах, изготовленных из травленной анодной фольги, максимальная температура, устанавливающаяся внутри конденсаторной секции, может в неблагоприятных эксплуатационных условиях достигать значений, при которых рабочие электролиты претерпевают необратимые изменения.

Если тепловой баланс конденсатора таков, что температура в секции поднимается до значений, близких к температуре варки рабочего электролита, то электролит быстро увеличивает свою вязкость и сопротивление. Соответственно этому увеличивается тангенс угла потерь конденсатора и ухудшается температурная и частотная зависимость емкости конденсатора.

В работе И. И. Морозова [Л. 37], измерявшего потери в электролитических конденсаторах калориметрическим методом, было установлено, что при наложении на конденсаторы значительной составляющей напряжения переменного тока в конденсаторе могут возникнуть опасные перегревы.

Для правильного выбора габаритов конденсатора существенно знать распределение температуры и установившуюся максимальную температуру в секции. Такой расчет особенно важен при конструировании малогабаритных конденсаторов, конденсаторов, предназначенных для работы при повышенной составляющей напряжения переменного тока, при повышенной частоте, при высокой температуре окружающей среды и, наконец, конденсаторов переменного напряжения.

Выбор габаритов и элементов конструкции конденсаторов во всех этих случаях должен быть произведен так, чтобы

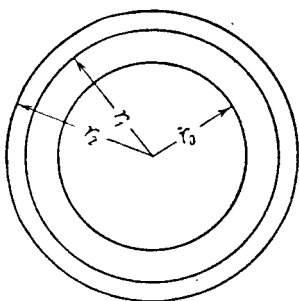


Рис. 41. Схематический разрез цилиндрического сухого электролитического конденсатора

в наиболее тяжелых эксплуатационных условиях обеспечивалось тепловое равновесие при максимальной температуре внутри конденсатора, не вызывающей быстрых необратимых изменений в рабочем электролите и, следовательно, заметно более низких, чем температура варки рабочего электролита.

Приближенный расчет распределения температуры в сухом электролитическом конденсаторе в установившемся режиме был выполнен Л. Н. Закгеймом [Л. 38] в предположении, что конденсатор состоит из цилиндрической секции радиусом r_0 , помещенной в алюминиевый корпус с внутренним радиусом r_1 и наружным радиусом r_2 . Схематический разрез такого конденсатора представлен на рис. 41.

Если секция в корпусе залита изоляционной массой, то толщина цилиндрической оболочки из заливочной массы равна $r_1 - r_0$; если секция помещена в корпус без заливки, то ее окружает слой воздуха той же толщины. Толщина стенок корпуса равна $r_2 - r_1$.

Уравнение теплопроводности в полярных координатах для данного случая имеет вид:

$$k \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) + q = 0. \quad (34)$$

В этом уравнении

k — коэффициент теплопроводности,

T — температура и

q — количество тепла, выделяющегося в единице объема в единицу времени.

Решение уравнения (34) имеет вид:

$$T = T_m - \frac{Ar^2}{4},$$

где

$$A = -\frac{q}{k}.$$

Таким образом, внутри секции распределение температуры подчиняется уравнению:

$$T = T_m - \frac{qr^2}{4k}. \quad (35)$$

В этом уравнении

T_m — максимальная температура (температура по оси секции) и

k — коэффициент теплопроводности материала секции.

В слое от $r = r_0$ до $r = r_1$ и в стенках корпуса от $r = r_1$ до $r = r_2$ тепло не выделяется, и уравнение (34) принимает вид:

$$r \frac{dT}{dr} = \text{const}. \quad (36)$$

Непрерывность радиального теплового потока в стационарном состоянии дает следующие граничные условия:

на границе $r = r_0$:

$$k \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r_0} = k_1 \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r_1}, \quad (37)$$

где k_1 — коэффициент теплопроводности в слое от $r = r_0$ до $r = r_1$;

на границе $r = r_1$:

$$k_1 \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r_1} = k_2 \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r_1}, \quad (38)$$

где k_2 — коэффициент теплопроводности материала корпуса;

на границе $r = r_2$:

$$k_2 \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r_2} + \alpha (T_{нов} - T_0) = 0, \quad (39)$$

где α — коэффициент теплоотдачи в окружающую среду,¹

$T_{нов}$ — температура поверхности корпуса и

T_0 — температура окружающей среды.

¹ Под коэффициентом α , строго говоря, следует понимать суммарный коэффициент теплоотдачи конвекцией и излучением. Однако теплоотдача излучением с поверхности алюминиевых корпусов при имеющих место разностях температуры дает очень незначительный эффект. Вследствие этого под α в дальнейшем понимается коэффициент теплоотдачи при свободной конвекции в воздухе.

Решение уравнения (36) в слое от $r=r_0$ до $r=r_1$ имеет вид:

$$T = A_1 \ln r + C_1.$$

Используя граничное условие (37), найдем:

$$T = C_1 - \frac{qr_0^2}{2k_1} \ln r. \quad (40)$$

Решение уравнения (36) в слое от $r=r_1$ до $r=r_2$ имеет вид:

$$T = A_2 \ln r + C_2.$$

Используя граничное условие (38), найдем:

$$T = C_2 - \frac{qr_0^2}{2k_2} \ln r. \quad (41)$$

Подставляя в уравнение (39) значения производной $\frac{dT}{dr}$ и $T_{нов}$ на границе $r=r_2$, вычисленные из уравнения (41), получим:

$$-\frac{qr_0^2}{2r_2} - \alpha \left(C_2 - \frac{qr_0^2}{2k_2} \ln r_2 - T_0 \right) = 0.$$

Из этого уравнения определим C_2 :

$$C_2 = T_0 + \frac{qr_0^2}{2} \left(\frac{1}{k_2} \ln r_2 + \frac{1}{\alpha r_2} \right). \quad (42)$$

Для границы $r=r_0$ можно написать:

$$T_m - \frac{qr_0^2}{4k} = C_1 - \frac{qr_0^2}{2k_1} \ln r_0, \quad (43)$$

а для границы $r=r_1$:

$$C_1 - \frac{qr_0^2}{2k_1} \ln r_1 = C_2 - \frac{qr_0^2}{2k_2} \ln r_1. \quad (44)$$

Из этого уравнения определим C_1 :

$$C_1 = C_2 + \frac{qr_0^2}{2} \ln r_1 \left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \right);$$

подставив сюда значение C_2 из уравнения (42), найдем:

$$C_1 = T_0 + \frac{qr_0^2}{2} \left(\frac{1}{k_2} \ln r_2 + \frac{k_2 - k_1}{k_1 k_2} \ln r_1 + \frac{1}{\alpha r_2} \right). \quad (45)$$

Из уравнения (43) определим T_m :

$$T_m = T_0 + \frac{qr_0^2}{2} \left(\frac{1}{k_2} \ln r_2 + \frac{k_2 - k_1}{k_1 k_2} \ln r_1 + \frac{1}{\alpha r_2} + \frac{1}{2k} - \frac{1}{k_1} \ln r_0 \right). \quad (46)$$

Выразим теперь T_m через разность температур $\Delta T = T_{нов} - T_0$. Температура на поверхности корпуса, согласно уравнению (41), равна:

$$T_{нов} = C_2 - \frac{qr_0^2}{2k_2} \ln r_2.$$

Подставляя в это уравнение значение C_2 , получим:

$$T_{нов} = T_0 + \frac{qr_0^2}{2\alpha r_2},$$

откуда

$$\Delta T = T_{нов} - T_0 = \frac{qr_0^2}{2\alpha r_2}. \quad (47)$$

Комбинируя это выражение с уравнением (46), получим:

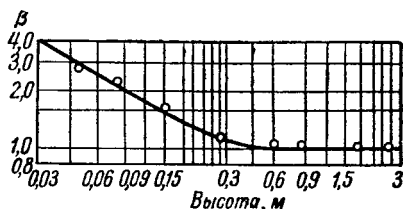


Рис. 42. Зависимость множителя β для вертикальных цилиндров от высоты цилиндра

$$T_m = T_0 + \Delta T = \frac{qr_0^2}{2} \left(\frac{\ln r_2}{k_2} + \frac{k_2 - k_1}{k_1 k_2} \ln r_1 + \frac{1}{2k} - \frac{\ln r_0}{k_1} \right). \quad (48)$$

Для вычисления перепада температуры на наружной поверхности ΔT нужно определить α .

Коэффициент внешней теплоотдачи при свободной конвекции в воздухе для вертикальных и горизонтальных цилиндров может быть приближенно вычислен по формуле [Л. 39]:

$$\alpha = \beta \gamma \left(\frac{\Delta T}{d} \right)^{0,25}. \quad (49)$$

В этой формуле

β — множитель, величина которого для вертикальных цилиндров зависит от высоты цилиндра и определяется по кривой рис. 42, а для горизонтальных цилиндров равна единице;

γ — численный коэффициент, также зависящий от расположения цилиндров ($\gamma = 331 \cdot 10^{-6}$ для вертикальных цилиндров и $\gamma = 346 \cdot 10^{-6}$ для горизонтальных цилиндров, когда α выражено в $\text{вт}/\text{сек} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{град}$, ΔT — в градусах и d — в см);

ΔT — разность температур поверхности цилиндра и среды и

$d = 2r_2$ — диаметр цилиндра.

Согласно уравнению (47)

$$\alpha = \frac{qr_0^2}{2\Delta T r_2}. \quad (50)$$

Сопоставляя уравнения (49) и (50), находим:

$$\Delta T = \left[\frac{q r_0^2}{\beta \gamma (d)^{0.75}} \right]^{0.8}. \quad (51)$$

Полное количество энергии, переходящей в тепло в единицу времени в конденсаторе, включенном в цепь пульсирующего напряжения, может быть выражено формулой:

$$P = IU + \omega C \operatorname{tg} \delta U_{\text{эфф}}^2. \quad (52)$$

В этой формуле

I — ток утечки;

U — напряжение постоянного тока;

ω — круговая частота;

C — емкость конденсатора;

$\operatorname{tg} \delta$ — тангенс угла потерь и

$U_{\text{эфф}}$ — эффективное значение составляющей напряжения переменного тока.

Полагая энергию равномерно выделяющейся по объему секции, для q найдем:

$$q = \frac{P}{\pi r_0^2 h} = \frac{IU + \omega C \operatorname{tg} \delta U_{\text{эфф}}^2}{\pi r_0^2 h}, \quad (53)$$

где h — высота секции.

Подставляя значение q в уравнение (51), для ΔT найдем:

$$\Delta T = \left[\frac{P}{\pi \beta \gamma (d)^{0.75} h} \right]^{0.8}. \quad (54)$$

Подставляя значение q в уравнение (48), для T_m найдем:

$$T_m = T_0 + \Delta T = \frac{P}{2\pi h} \left(\frac{\ln r_2}{k_2} + \frac{k_2 - k_1}{k_1 k_2} \ln r_1 + \frac{1}{2k} + \frac{\ln r_0}{k_1} \right). \quad (55)$$

Уравнения (53), (54) и (55) позволяют по заданным электрическим и габаритным параметрам конденсатора и коэффициентам теплопроводности материалов секции, заливки и корпуса вычислить максимальную температуру внутри конденсатора.

В приведенном расчете теплоотдача с торцов корпуса не учитывается, так как вследствие значительной толщины слоев воздуха и заливочной массы, отделяющих секцию от торцов корпуса, теплоотдача в этом направлении не может иметь существенного значения.

§ 9. Тепловой расчет малогабаритного сухого электролитического конденсатора

Для вычисления максимальной температуры в конкретных случаях нужно установить величины коэффициентов теплопроводности k , k_1 и k_2 .

Так как корпус конденсатора изготавливается из алюминия, то можем принять $k_2 = 2,03 \text{ вт/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$.

Коэффициенты теплопроводности заливочных масс могут изменяться в довольно широких пределах. Обычно для заливки электролитических конденсаторов употребляются битумные массы, для которых по измерениям К. И. Черняка [Л. 40] коэффициент теплопроводности $k_1 = 0,0014 \text{ вт/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$. В случае, когда между секцией и стенками корпуса остается воздушный зазор, коэффициент теплопроводности может быть принят равным $k_1 = 0,00022 \text{ вт/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$.

Коэффициент теплопроводности материала самой секции был измерен по методу Христиансена. Измерения производились на образцах, состоящих из слоев бумаги, пропитанной рабочим электролитом на основе этиленгликоля, проложенных алюминиевой фольгой. Температура поверхностей, прилегающих к образцу, равнялась соответственно 78°C и $47,5^\circ\text{C}$, т. е. условия измерения были близки к реальным условиям работы конденсатора. Для коэффициента теплопроводности в этих измерениях было определено значение $k = 0,003 \text{ вт/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$.

Имея эти данные, можно вычислить распределение температуры в конденсаторе.

Рассмотрим малогабаритный конденсатор емкостью $C = 10 \text{ мкф}$ на рабочее напряжение $U = 450 \text{ в}$, соответствующий типу КЭ, группы М по ГОСТ. Конденсатор помещен в цилиндрический алюминиевый корпус с внешним диаметром $d = 26 \text{ мм}$ и высотой $H = 60 \text{ мм}$.

Будем считать, что по значениям тока утечки и тангенса угла потерь этот конденсатор удовлетворяет требованиям ГОСТ.

Согласно этим требованиям ток утечки конденсатора при наибольшей рабочей температуре, равной -60°C , может достигать значения:

$$I = 0,3CU_- \cdot 10^{-3} \quad 0,1 \text{ ма} = 1,45 \text{ ма},$$

а тангенс угла потерь при частоте 50 гц : $\text{tg} \delta \leq 0,10$.

Максимальное значение составляющей напряжения переменного тока при 50 гц , согласно ГОСТ, не должно превышать 10% от номинального рабочего напряжения, причем

сумма напряжения постоянного тока и амплитуды пульсации должна быть не более номинального рабочего напряжения.

Учитывая эти данные, можно вычислить рассеиваемую в конденсаторе мощность по формуле (52):

$$P = 1,45 \cdot 405 \cdot 10^{-3} + 314 \cdot 15 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1 \cdot \left(\frac{45}{\sqrt{2}} \right)^2 - 0,59 + \\ + 0,47 = 1,06 \text{ вт.}^1$$

При высоте корпуса $H = 60 \text{ мм}$ высота секции может быть принята $h = 50 \text{ мм}$. В этом случае перепад температуры между стенкой корпуса и окружающей средой может быть вычислен по уравнению (54).

При вертикальном расположении конденсатора

$$\Delta T = \left[\frac{1,06}{3,14 \cdot 2,5 \cdot 331 \cdot 10^{-6} \cdot (2,6)^{0,75} \cdot 5} \right]^{0,8} = 19^\circ \text{C}$$

(з определено из кривой рис. 42 для цилиндра высотой 0,06 м равным 2,5).

При горизонтальном расположении конденсатора

$$\Delta T = \left[\frac{1,06}{3,14 \cdot 346 \cdot 10^{-6} \cdot (2,6)^{0,75} \cdot 5} \right]^{0,8} = 38,3^\circ \text{C}$$

(з равно единице).

Электролитические конденсаторы типа КЭ помещаются в алюминиевый корпус, схематически изображенный на рис. 43.

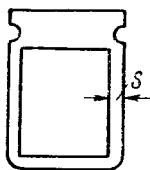


Рис. 43. Цилиндрический корпус электролитического конденсатора

Поскольку в верхней части корпуса имеется зиг, радиус секции должен быть меньше внутреннего радиуса корпуса на величину s , которая равна 1,5–2,0 мм. Промежуток между секцией и стенкой корпуса либо заливается заливочной массой, либо остается заполненным воздухом.

Вычислим максимальную температуру внутри конденсатора как в случае заполнения зазора s заливочной массой, так и в том случае, когда в зазоре оставлен воздух. Толщину стенок корпуса примем равной 0,5 мм и $s = 1,5 \text{ мм}$. Таким образом, необходимые для расчета величины будут иметь следующие значения:

¹ В расчете потерь от переменного тока для емкости принято значение $C = 15 \text{ мкф}$, так как ГОСТ предусматривает допуск по емкости $\pm 50\%$, и в худшем случае емкость может иметь такое значение.

$r_2 = 1,30 \text{ см}; k = 0,003 \text{ вт/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град};$

$r_1 = 1,26 \text{ см}; k_1 = 0,0014 \text{ вт/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ (зазор залит заливочной массой);

$r_0 = 1,11 \text{ см}; k_1 = 0,00022 \text{ вт/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ (зазор заполнен воздухом);

$k_2 = 2,03 \text{ вт/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}.$

Разность температур $T_m - T_0$ будем вычислять по уравнению (55).

Случай А. Зазор залит заливочной массой.

Для вертикального расположения конденсатора получим:

$$T_m - T_0 = 19 + 8,6 = 27,6^\circ \text{C},$$

а для горизонтального расположения конденсатора:

$$T_m - T_0 = 38,3 + 8,6 = 46,9^\circ \text{C}.$$

Случай Б. Зазор заполнен воздухом.

Для вертикального расположения конденсатора получим:

$$T_m - T_0 = 19 - 28 = 47^\circ \text{C},$$

а для горизонтального расположения конденсатора:

$$T_m - T_0 = 38,3 - 28 = 66,3^\circ \text{C}.$$

Полученные результаты показывают, что в самом неблагоприятном случае (зазор не залит, конденсатор расположен горизонтально) максимальная температура внутри конденсатора при температуре окружающей среды, равной $+60^\circ \text{C}$, достигает $+126^\circ \text{C}$. Поскольку температура варки основного рабочего электролита для конденсаторов на 450 в рабочего напряжения только несколько выше $+130^\circ \text{C}$, конденсатор работает в этих условиях в очень напряженном режиме, при котором возможно довольно быстрое старение.

Следует, однако, отметить, что вычисление максимальных температур в приведенных примерах производилось в предположении, что конденсатор имеет наибольшие допускаемые техническими условиями значения тока утечки, тангенса угла потерь и емкости. Практически такое сочетание характеристик мало вероятно, и если даже ток утечки достигает предельно допустимого значения, то при длительном пребывании конденсатора в условиях, для которых велся расчет, он снижается до значительно меньших величин. Соответственно этому установленные ГОСТ габариты конденсатора следует признать предельно допустимыми. Хотя современные методы травления фольги и позволяют изготовить такой конденсатор в значительно меньших габаритах, но для того чтобы он мог стабильно ра-

ботать при $+60^{\circ}\text{C}$ и в условиях пульсации, предусмотренной ГОСТ, не следует идти по этому пути.

Дальнейшее уменьшение габаритов возможно только при условии сужения интервала рабочей температуры и уменьшения допускаемой пульсации.

Расчет показывает также, что вследствие лучшей конвекционной теплоотдачи вертикальное расположение конденсаторов в аппаратуре является предпочтительным.

Весьма существенное влияние на величину максимальной температуры в конденсаторе оказывает устранение воздушных зазоров между стенками корпуса и секцией путем заливки их заливочной массой. Повышение теплопроводности заливочной массы позволяет заметно понизить максимальную температуру в конденсаторе.

В табл. 29 приведены значения перепада температур для рассмотренного конденсатора, вычисленные по уравнению (55), при заливке зазора заливочной массой с различной теплопроводностью.

Таблица 29

Зависимость температурного перепада в конденсаторе от теплопроводности заливочной массы

Наименование заливочной массы	Коэффициент теплопроводности, $\text{вт} \cdot \text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$	$T_m - T_0$ при вертикальном расположении, $^{\circ}\text{C}$
Заливочная масса с наполнителем (30% битума + 70% кварцевой пудры) ¹ . . .	0,007	21,6
Краснодарский битум	0,0014	23,7
Заливочная масса с низкой теплопроводностью (воск)	0,00036	31,0
Воздух	0,00022	40,0

Для проверки влияния теплопроводности зазора на ход старения электролитических конденсаторов были изготовлены две партии малогабаритных конденсаторов емкостью 10 мкф на рабочее напряжение 450 в. Степень травления анодной фольги в этих конденсаторах была выбрана таким образом, что конденсаторы могли быть помещены в алюминиевые корпуса диаметром 23 мм и высотой 40 мм. В одной партии конденсато-

¹ Заливочная масса с наполнителем не нашла широкого применения в конденсаторостроении вследствие низкой текучести. Данные по этой массе приводятся для иллюстрации влияния коэффициента теплопроводности на температурный перепад в конденсаторе.

ров зазор между секцией и корпусом был залит битумной заливочной массой, а во второй в зазоре был оставлен воздух. Конденсаторы испытывались длительно при температуре $+60^{\circ}\text{C}$ под рабочим напряжением постоянного тока с наложенной пульсацией, равной 22,5 в при частоте 50 гц.

Расчет по формуле (55) давал при максимально допускаемых технических условиями значениях тока утечки и тангенса угла потерь для конденсаторов с воздушным зазором $T_m = 138^{\circ}\text{C}$ и для конденсаторов с зазором, залитым битумным компаундом, $T_m = 104,8^{\circ}\text{C}$.

До начала испытаний конденсаторы имели нормальные характеристики, и их емкость, измеренная при -40°C , составляла 70% от емкости, измеренной при 20°C .

В табл. 30 приведены средние значения характеристик обеих партий конденсаторов после испытания в указанных условиях в течение 500 и 1000 час. и температурная зависимость емкости после 1000 час. испытания.

Таблица 30

Характеристики конденсаторов с залитым и не залитым зазором после длительных испытаний

Характеристики конденсаторов	Начальные значения		После 500 часов испытания		После 1000 час. испытания							
	20 С		20 С		20 С		20 С		30 С		40 С	
	(в процентах)											
	$\frac{C}{C_0}$	$\text{tg } \delta$	$\frac{C}{C_0}$	$\text{tg } \delta$	$\frac{C}{C_0}$	$\text{tg } \delta$	$\frac{C}{C_0}$	$\text{tg } \delta$	$\frac{C}{C_0}$	$\text{tg } \delta$	$\frac{C}{C_0}$	$\text{tg } \delta$
	$\frac{C}{C_0}$	$\text{tg } \delta$	$\frac{C}{C_0}$	$\text{tg } \delta$	$\frac{C}{C_0}$	$\text{tg } \delta$	$\frac{C}{C_0}$	$\text{tg } \delta$	$\frac{C}{C_0}$	$\text{tg } \delta$	$\frac{C}{C_0}$	$\text{tg } \delta$
Зазор залит заливочной массой	100	5,1	94	7	88	16,4	70	122	55	142	30	300
В зазоре оставлен воздух	100	4,3	88	17,5	71	115	0	—	—	—	—	—

Как видно из табл. 30, влияние теплопроводности зазора весьма сильно сказывается на изменении характеристик электролитических конденсаторов в условиях эксплуатации. Конденсаторы, в которых зазор был залит, сохранили после 1000 час. эксплуатации удовлетворительные характеристики при комнатной температуре и только несколько понизили морозостойкость. Конденсаторы с воздушным зазором, испытывавшиеся в одинаковых условиях, показали большое снижение емкости, резко повысили тангенс угла потерь и потеряли морозостойкость.

В электролитических конденсаторах на низкие рабочие напряжения тепловыделение, вызванное как токами утечки, так и потерями, значительно меньше, чем в конденсаторах на высокие рабочие напряжения. Обычно в этих конденсаторах при эксплуатации в режимах, предусмотренных ГОСТ, не возникает опасных перегревов.

В качестве примера вычислим максимальную температуру в конденсаторе емкостью $C = 2000 \text{ мкф}$ на рабочее напряжение $U = 20 \text{ в}$, соответствующем типу КЭ группы М по ГОСТ. Этот конденсатор помещен в цилиндрический алюминиевый корпус с внешним диаметром $d = 65 \text{ мм}$ и высотой $H = 114 \text{ мм}$.

Если попрежнему будем считать, что емкость, ток утечки и тангенс угла потерь имеют наибольшие допускаемые ГОСТ значения, то для тока утечки при $+60^\circ \text{С}$ получим:

$$I = 0,3 \cdot C \cdot U \cdot 10^{-3} = 12 \text{ ма},$$

а для тангенса угла потерь — $0,15$ при 50 гц .

Максимальное значение составляющей напряжения переменного тока при 50 гц для этого конденсатора не должно превышать 5% от номинального рабочего напряжения.

Учитывая эти данные, получим для мощности, рассеиваемой в конденсаторе при $+60^\circ \text{С}$:

$$P = 12 \cdot 19 \cdot 10^{-3} + 314 \cdot 2000 \cdot 10^{-6} \cdot 0,15 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 0,228 + \\ + 0,07 \approx 0,3 \text{ вт}.$$

Расчет по формуле (54) даст для этого конденсатора, даже в случае горизонтального расположения, максимальный перегрев на поверхности:

$$\Delta T = 5^\circ \text{С}.$$

(В этом расчете высота секции h принята равной 90 мм .)

Принимая $r_2 = 3,25 \text{ см}$, $r_1 = 3,15 \text{ см}$ и $r_0 = 2,90 \text{ см}$ и полагая зазор между секцией и корпусом заполненным воздухом, для максимального перегрева $T_m - T_0$ в этом самом неблагоприятном случае найдем согласно уравнению (55):

$$T_m - T_0 = 5 \cdot 3 = 8^\circ \text{С}.$$

Полученный результат показывает, что конденсаторы на низкие рабочие напряжения по тепловому режиму находятся в несравненно более легких условиях, чем конденсаторы на высокие рабочие напряжения.

С точки зрения теплового баланса габариты электролитических конденсаторов могли бы быть значительно уменьшены

путем искусственного повышения емкости на единицу поверхности анодной фольги.

Однако расчеты температурной зависимости емкости и тангенса угла потерь, приведенные в предыдущей главе, показывают, что увеличение емкости на единицу поверхности фольги резко ухудшает характеристики конденсаторов при низких температурах.

Вследствие этого габариты конденсаторов на низкие рабочие напряжения, в отличие от конденсаторов на высокие рабочие напряжения, определяются не перегревом при наибольшей температуре эксплуатации, а необходимостью сохранить приемлемые значения емкости и тангенса угла потерь при наименьшей температуре эксплуатации.

Расчет максимальной температуры в конденсаторах на низкие рабочие напряжения показывает, что допускаемые ГОСТ составляющие напряжения переменного тока для этих конденсаторов могут быть повышены без каких-либо опасных перегревов.

§ 10. Тепловой расчет электролитического конденсатора переменного тока

Электролитический конденсатор, устойчиво работающий в цепи переменного тока при частоте 50 гц, был получен на рабочие напряжения до 127 в (действующее значение) [Л. 32]. Конденсатор емкостью 5 мкф на рабочее напряжение 127 в помещался в цилиндрическом алюминиевом корпусе диаметром 35 мм и высотой 90 мм.

При соответствующем выборе режима формовки, материала прокладок и состава рабочего электролита тангенс угла потерь в конденсаторах этого типа не превышает 0,05 при 50 гц.

Учитывая возможные отклонения в емкости и колебания напряжения в сети, расчет максимального перегрева в конденсаторе будем вести для емкости $C = 6$ мкф и рабочего напряжения $U = 130$ в.

Потери в конденсаторе при включении его в цепь переменного тока могут быть выражены формулой:

$$P = \omega C \operatorname{tg} \delta U_{\text{эфф}}^2. \quad (56)$$

Подставляя в эту формулу значения емкости и тангенса угла потерь, получим:

$$P = 314 \cdot 6 \cdot 10^{-6} \cdot 0,05 \cdot 16\,900 = 1,58 \text{ в.}$$

Перегрев на наружной поверхности ΔT при вертикальном расположении конденсатора получим по уравнению (54):

$$\Delta T = 16,4^\circ \text{ С.}$$

Принимая $r_2 = 1,75$ см, $r_1 = 1,71$ см и $r_0 = 1,56$ см и полагая зазор между секцией и корпусом залитым битумной заливающей массой, для максимального перегрева $T_m - T_0$ получим согласно уравнению (55):

$$T_m - T_0 = 16,4 + 8,8 = 25,2^\circ \text{С.}$$

Расчет показывает, что возникающие в конденсаторе перегревы не должны вести к необратимым изменениям характеристик.

Для проверки стабильности конденсаторов переменного тока партия конденсаторов емкостью 5 мкф на рабочие напряжения 127 в была подвергнута длительным испытаниям.

Конденсаторы включались ежедневно на 10—12 час. в сеть переменного напряжения. В зависимости от нагрузки напряжение в сети в течение дня менялось в пределах от 100 до 140 в. Испытания конденсаторов велись в течение 6 месяцев. Результаты испытаний представлены в табл. 31.

Таблица 31

Номера конденсаторов	Характеристики конденсаторов							
	начальные		через 2 мес.		через 4 мес.		через 6 мес.	
	Емкость, мкф	tg δ, %	Емкость, мкф	tg δ, %	Емкость, мкф	tg δ, %	Емкость, мкф	tg δ, %
1	4,4	3,2	4,4	4,8	4,5	4,1	4,5	4,5
2	4,4	4,3	4,1	3,3	4,4	3,4	4,6	3,9
3	4,2	4,5	4,2	4,2	4,3	3,7	4,3	4,5
4	4,5	3,2	4,2	2,8	4,5	1,8	4,5	1,9
5	4,4	6,0	4,0	4,0	4,3	6,0	4,2	5,4
6	4,0	5,0	4,0	4,4	4,1	4,6	4,1	5,4

Как видно из данных этой таблицы, прогрессирующих изменений характеристик конденсаторов не происходит; имеют место обычные для электролитических конденсаторов небольшие колебания значений емкости и тангенса угла потерь.

Значительные потери в электролитических конденсаторах переменного тока приводят к необходимости при более высоких рабочих напряжениях увеличивать их габариты до значений, превосходящих габариты бумажных конденсаторов.

С разработкой и освоением производства металlobумажных конденсаторов даже электролитический конденсатор на 127 в теряет смысл, так как металlobумажный конденсатор на это напряжение имеет меньшие габариты.

Однако для более низких рабочих напряжений электролитический конденсатор переменного тока сохраняет значительные преимущества в габаритах по сравнению со всеми другими конденсаторами.

Поскольку согласно формуле (56) потери в конденсаторе прямо пропорциональны квадрату рабочего напряжения, то в том же корпусе ($\varnothing = 35$ мм, $H = 90$ мм), в котором помещается конденсатор емкостью 5 мкф на 127 в, можно поместить:

20 мкф на 65 в	удельная емкость	0,23 мкф/см ³
80 " " 30 " "	" "	0,92 мкф/см ³
320 " " 15 " "	" "	3,6 мкф/см ³

и т. д.

Удельная емкость металлобумажного конденсатора для всех этих напряжений будет одинакова и составит не более 0,25 мкф/см³.

§ 11. Тепловой расчет электролитического конденсатора с жидким электролитом

В конденсаторе с жидким электролитом, благодаря наличию внутри корпуса подвижного жидкого электролита, внутренним перепадом температур можно пренебречь.

Вследствие этого тепловой расчет электролитического конденсатора с жидким электролитом может быть произведен более просто, чем для сухого электролитического конденсатора.

Полагая, что максимальная температура внутри корпуса конденсатора одинакова и равна температуре поверхности корпуса, правильный выбор габаритов конденсатора следует производить так, чтобы в наиболее тяжелых условиях эксплуатации температура поверхности корпуса не превысила температуры, при которой возможно разложение рабочего электролита.

Для теплового расчета такого электролитического конденсатора можно воспользоваться формулой (54).

Обычно практическая задача теплового расчета сводится к правильному выбору высоты корпуса при заданном диаметре или диаметра корпуса при заданной высоте. Для такого расчета следует решить уравнение (54) относительно высоты или диаметра корпуса.

Будем полагать, что высота корпуса задана, и нужно определить минимальный диаметр корпуса, при котором температура на поверхности не превзойдет опасного предела.

Решив уравнение (54) относительно диаметра корпуса, получим:

$$d = \left[\frac{P}{\pi \gamma \cdot (\Delta T)^{1,25} h} \right]^{1,34}. \quad (57)$$

В качестве примера рассчитаем конденсатор с жидким электролитом емкостью 10 мкф на рабочее напряжение 525 в.

Будем считать, что конденсатор предназначен для работы при температуре окружающей среды до $+60^\circ\text{C}$ и что максимальная температура в электролите не должна превосходить $+85^\circ\text{C}$ (разложение водного рабочего электролита происходит при температуре порядка $+100^\circ\text{C}$).

В этом случае $\Delta T = T_{\text{нов}} - T_0 = 25^\circ\text{C}$.

Положим, что наибольший допустимый ток утечки при $+60^\circ\text{C}$ равен 3 ма , амплитуда составляющей напряжения переменного тока при 50 гц равна 75 в и наибольшее допустимое значение тангенса угла потерь составляет 0,15.

Тогда, в соответствии с уравнением (52), количество тепла, выделяющегося в конденсаторе в единицу времени, равно:

$$P = 3 \cdot 450 \cdot 10^{-3} + 314 \cdot 15 \cdot 10^{-6} \cdot 0,15 \cdot \left(\frac{75}{\sqrt{2}} \right)^2 = \\ = 1,275 + 1,98 = 3,25 \text{ вт.}^1$$

Положим, далее, что высота корпуса должна равняться 100 мм ; учитывая, что электролитические конденсаторы с жидким электролитом устанавливаются вертикально, определим по кривой рис. 42 значение $\beta = 1,9$. Подставляя необходимые величины в уравнение (56), определим диаметр корпуса:

$$d = \left[\frac{3,25}{3,14 \cdot 1,9 \cdot 331 \cdot 10^{-6} \cdot 25^{1,25} \cdot 10} \right]^{1,33} = 2,95 \text{ см.}$$

Таким образом, для обеспечения нормальной работы при наибольшей температуре эксплуатации корпус конденсатора должен иметь диаметр не меньше 30 мм .

¹ Учитывая допуск по емкости, в расчете принимаем максимальную возможную емкость $C = 15 \text{ мкф}$.

ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Глава седьмая

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТРЕБОВАНИЯ К НИМ

§ 1. Алюминий для анодов и катодов

Применение сырьевых материалов надлежащей чистоты является в производстве электролитических конденсаторов главным условием получения продукции хорошего качества.

Наиболее жесткие требования должны предъявляться к алюминию, из которого изготавливают аноды электролитических конденсаторов.

Так как в электролитическом конденсаторе диэлектриком служит слой окиси алюминия, образующийся на аноде, то присутствие в последнем других металлов, не дающих при соединении с кислородом диэлектрических окислов, создает в изоляции конденсатора проводящие мостики, по которым замыкается ток.

Наличие посторонних металлических включений в алюминиевых анодах опасно еще и потому, что приводит к появлению в электролитической среде микроэлементов, вызывающих коррозионное разрушение анода.

Как показали исследования А. А. Петровского [Л. 41], наиболее опасным является присутствие железа в анодном алюминии. Другими примесями, понижающими стойкость алюминия к коррозии, являются кремний и медь.

Влияние примесей железа в анодном алюминии на скорость формовки исследовали В. Т. Ренне и Л. Г. Шляхтер [Л. 2]. На рис. 44 показана полученная этими авторами зависимость скорости формовки от содержания железа в анодном алюминии. Как видно из рис. 44, при увеличении содержания железа скорость формовки резко убывает, и когда содержание железа в алюминии достигает 1%, формовка практически прекращается.

Присутствие посторонних металлических примесей в анод-

ном алюминии, даже в незначительных количествах, резко отражается и на качестве готовых конденсаторов.

В первую очередь metallические загрязнения анодного алюминия приводят к увеличенному току утечки и к сокращению срока службы конденсаторов. Вследствие этого для изготовления анодов электролитических конденсаторов следует применять весьма чистый алюминий.

Обычно для анодов используют материал с содержанием от 99,8 до 99,99% алюминия и минимальным количеством железа.

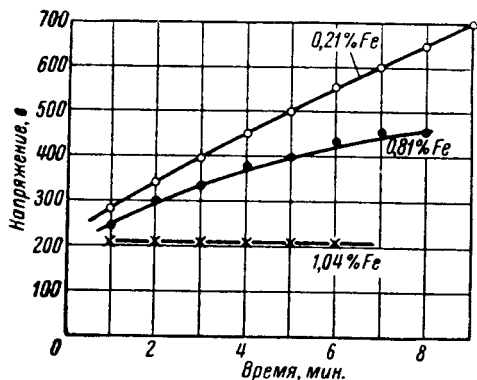


Рис. 44. Зависимость скорости формовки от содержания железа в алюминии

ГОСТ 618-50 „Фольга алюминиевая рулонная для технических целей“ предусматривают для изготовления анодов электролитических конденсаторов фольгу с содержанием алюминия не менее 99,85%.

Однако в настоящее время фольгой с таким содержанием алюминия уже не удовлетворяются и стремятся изготавливать аноды электролитических конденсаторов из более чистого алюминия.

В Советском Союзе для этой цели в подавляющем большинстве случаев применяют фольгу, выпускаемую заводами цветной металлургии по техническим условиям МПТУ 2104-49 „Фольга алюминиевая из алюминия высокой чистоты“.

Фольга по этим техническим условиям должна содержать не менее 99,95% алюминия. Допускаемое содержание посторонних примесей в этой фольге не должно превосходить: железа — 0,02%, кремния — 0,02% и меди — 0,01%.

Хотя применение для изготовления анодов еще более чистых сортов алюминия позволяет дополнительно улучшить качество конденсаторов, использование их в производстве электролитических конденсаторов ограничивается высокой стоимостью и трудностями травления таких очень чистых сортов алюминия.

Помимо посторонних примесей на качество конденсаторов существенным образом влияет и состояние поверхности фольги, используемой для изготовления анодов.

Присутствие на поверхности фольги загрязнений в виде углерода (появившегося в результате обугливания при отжиге остатков смазки), жиров и масел, окислы и др., а также механических дефектов в виде царапин, рваных и расслоений,

затрудняет очистку фольги перед формовкой и снижает электрические характеристики конденсаторов.

Соответственно этому технические условия требуют, чтобы поверхность фольги была гладкой, тщательно очищенной от всех упомянутых загрязнений и свободной от механических дефектов.

Толщина анодной алюминиевой фольги согласно МПТУ 2104-49 должна иметь значения: 0,05, 0,08, 0,10, 0,12 и 0,15 мм с допуском по толщине $\pm 10\%$. Ширина фольги — в пределах от 10 до 85 мм с допуском не более $\pm 0,5$ мм.

К алюминию, используемому для изготовления катодов в сухих электролитических конденсаторах и корпусов, служащих катодами в конденсаторах с жидким электролитом, предъявляются значительно менее жесткие требования.

Для изготовления катодов может применяться алюминий марки АО по ГОСТ 3549-47 с содержанием алюминия 99,6%.

Для катодов сухих электролитических конденсаторов применяется фольга толщиной от 7,5 до 16 мкм по ГОСТ 618-50.

Поскольку катодная фольга обычно используется в производстве электролитических конденсаторов без предварительной очистки, поверхность ее должна быть свободна от всяких загрязнений, в особенности металлической пылью, химическими веществами, углеродом и остатками смазки.

Для катодов сухих электролитических конденсаторов на низкие рабочие напряжения (до 30—50 в) чрезвычайно существенным является отсутствие на катодной фольге естественных оксидных слоев, сравнимых по толщине с формируемым на аноде диэлектриком.

Наличие на катоде таких оксидных слоев приводит к значительному уменьшению емкости и в некоторых случаях к увеличенному значению тангенса угла потерь и снижению морозостойкости конденсаторов.

Соответственно этому для катодов конденсаторов на рабочие напряжения до 30—50 в следует отбирать фольгу с гладкой, блестящей поверхностью, что обычно свидетельствует об отсутствии „толстого“ естественного оксидного слоя.

§ 2. Реактивы для составления формовочных и рабочих электролитов

К применяемым для приготовления формовочных и рабочих электролитов реактивам и растворителям, как то: борной кислоте (H_3BO_3), буре ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), пентаборату аммония $[(NH_4)_2B_{10}O_{16} \cdot 8H_2O]$, гидроокиси аммония (NH_4OH), этиленгликолю $[C_2H_4(OH)_2]$, этиловому спирту (C_2H_5OH), дистиллирован-

ной воде и другим, предъявляются весьма высокие требования по отсутствию загрязняющих примесей.

Наиболее вредными примесями в электролитах являются ионы Cl' , SO_4'' и тяжелые металлы.

Ион Cl' , являясь анионом, при электролизе достигает анода и, соединяясь с алюминием, образует AlCl_3 . Если поверхность алюминия покрыта слоем окиси алюминия, то ионы хлора в присутствии воды разрушают оксидное покрытие и достигают металлического алюминия, вступая с ним в соединение.

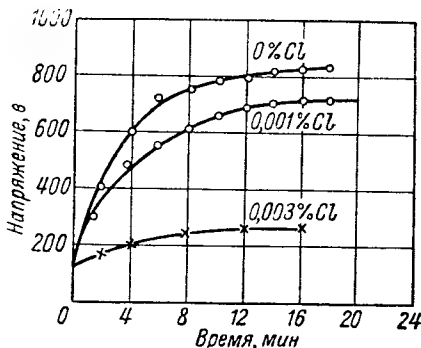


Рис. 45. Зависимость скорости формовки от содержания хлора в электролите

лению сквозных отверстий в фольге, перееданию анодных выводов конденсаторов и иногда к полному разрушению анода.

Влияние примесей хлора на ход первичной формовки было исследовано В. Т. Ренне и Л. Г. Шляхтером [Л. 2]. На рис. 45 приведена зависимость скорости формовки от содержания ионов хлора в электролите, полученная этими авторами. Как видно из этого рисунка, при содержании хлора в 0,003% формовка практически прекращается.

При формовке через ванну проходят значительные токи; поэтому электролит в ванне с течением времени постепенно освобождается от легко диссоциирующих соединений хлора.

Если в свежеприготовленном формовочном электролите оказалось некоторое незначительное количество ионов хлора, то после прохождения через ванну достаточного количества электричества ванна может очиститься от хлора и начать нормально работать.

Такой процесс электрической очистки свежеприготовленных формовочных электролитов применяется в производстве электрических конденсаторов и носит название „расформовки“ ванн.

О присутствии ионов хлора в электролитах можно судить по появлению коррозионных разрушений в виде групп черных точек на анодах при прохождении тока через формовочную ванну, или в готовых конденсаторах, при включении их на более или менее длительное время под напряжение. При значительном содержании хлора в электролитах разрушение охватывает всю поверхность анода, приводит к появлению сквозных отверстий в фольге, перееданию анодных выводов конденсаторов и иногда к полному разрушению анода.

Гораздо опаснее присутствие ионов хлора в рабочих электролитах. Хлор, попадающий в конденсатор с рабочим электролитом, целиком расходуется с течением времени на соединение с анодом. Исследования, проведенные в последнее время Г. Д. Николаевой, показали, что присутствие ионов хлора в количестве 0,0005% в борной кислоте, использованной для приготовления рабочего электролита, сокращает срок службы конденсаторов в десятки раз по сравнению со сроком службы конденсаторов, для которых рабочий электролит приготовлялся из борной кислоты, содержащей ионов хлора меньше 0,0001%.

Присутствие в электролитах ионов $\text{SO}_4^{''}$ вредно потому, что эти ионы, также являясь анионами, поступая при прохождении тока к аноду, образуют на поверхности последнего пористый проводящий слой окиси алюминия.

Загрязнение реактивов, применяемых для изготовления формовочных и рабочих электролитов, тяжелыми металлами, как показали исследования Г. Д. Николаевой, в ряде случаев приводит к понижению потенциала искрения, осаждению металлов или их соединений на аноде, нарушению нормального хода формовки и уменьшению срока службы конденсаторов.

Соответственно результатам этих исследований в реактивах, применяемых для изготовления формовочных и рабочих электролитов, допускается весьма незначительное содержание примесей хлора, $\text{SO}_4^{''}$ и металлов.

Так, например, ГОСТ 5281-50 „Кислота борная для электролитических конденсаторов“ устанавливает следующие максимально допускаемые количества примесей:

хлоридов (Cl)	0,0001 %
сульфатов (SO_4)	0,0005 %
фосфатов (PO_4)	0,001 %
кальция (Ca)	0,005 %
тяжелых металлов сероводородной группы (Pb)	0,0005 %
железа (Fe)	0,0005 %
мышьяка (As)	0,0002 %
веществ нелетучих при обработке фтористоводородной кислотой	0,05 %

Раствор борной кислоты в дистиллированной воде, насыщенный при комнатной температуре, должен быть прозрачным и не должен содержать механических взвесей, мути, опалесценции или каких-либо веществ, придающих раствору хотя бы слабую окраску.

Аналогичные требования предъявляются к буре, пентаборату аммония, аммиаку и другим реактивам, применяемым для приготовления формовочных и рабочих электролитов.

Требования к этиленгликолю, который используется для приготовления рабочих электролитов, еще сложнее. Здесь, наряду с недопустимостью вредных химических загрязнений, приходится требовать постоянства состава этиленгликоля по содержанию воды, летучих примесей и полигликолей.

Незначительные отклонения в содержании этих компонентов часто ведут к изменению характеристик конденсаторов и в особенности их морозостойкости, поскольку содержание этих веществ в этиленгликоле влияет на напряжение искрения и температурную зависимость вязкости и электропроводности рабочих электролитов.

Обычно после некоторого варьирования состава электролита и режима его варки удается компенсировать изменения в содержании воды, летучих и полигликолей в этиленгликоле. Однако колебания в составе этиленгликоля в условиях массового производства электролитических конденсаторов недопустимы, так как не позволяют сохранять постоянным технологический процесс и ведут, при частой необходимости корректирования рабочих электролитов, к приостановке производства и массовому браку.

В соответствии с этим от этиленгликоля требуют постоянства состава, которое в большинстве случаев контролируют фракционной разгонкой.

В настоящее время к этиленгликолю для производства электролитических конденсаторов предъявляют следующие требования в соответствии с техническими условиями № 2136-50 Министерства химической промышленности:

удельный вес d_{44}^{20}	от 1,09 до 1,110
хлора не более	0,0001%
сульфата не более	0,0005%
железа » »	0,0005%
зольность » »	0,003%

Этиленгликоль должен быть прозрачным и бесцветным или иметь слегка желтоватый цвет. Не допускается муть или осадок.

По фракционному составу этиленгликоль должен удовлетворять следующим требованиям:

- начало кипения не ниже 100°С;
- фракция 100—150°С не более 2% весовых;
- фракция 150—220°С не менее 95% „
- остаток не более 3% весовых.

Существенно отметить, что в этиленгликоле часто наряду с небольшим содержанием ионов хлора присутствует связанный хлор, входящий в состав сложных органических молекул.

Исследования Г. Д. Николаевой и П. В. Усачева показали, что связанный хлор в этиленгликоле при нагревании послед-

него, особенно в щелочной среде (например при доливании аммиака), отщепляется и переходит в ионное состояние.

При варке рабочих электролитов этиленгликоль всегда нагревается и в него добавляется аммиак; поэтому становится возможным переход связанного хлора в ионное состояние.

Такие переходы возможны также и в самом рабочем электролите в готовых конденсаторах при эксплуатации их в условиях повышенной температуры окружающей среды.

Вследствие этого в этиленгликоле необходимо контролировать как содержание ионов хлора, так и связанного хлора.

Поскольку возможен переход связанного хлора в ионное состояние, суммарное содержание хлора в этиленгликоле не должно превышать 0,0001%.

Аналогичные требования должны предъявляться к этиловому спирту и другим органическим растворителям, применяемым для приготовления рабочих электролитов.

Существенную роль в производстве электролитических конденсаторов играет дистиллированная вода.

Дистиллированная вода применяется как для составления формовочных электролитов и рабочих электролитов в электролитических конденсаторах с жидким электролитом, так и для всевозможных отмывок анодной фольги и деталей электролитических конденсаторов.

Вследствие этого к чистоте дистиллированной воды предъявляют весьма серьезные требования; прежде всего в дистиллированной воде не допускается присутствия даже следов хлоридов и сульфатов.

Достаточно надежный контроль за химической чистотой дистиллированной воды осуществляется измерением ее удельного сопротивления.

Дистиллированная вода, применяемая для приготовления формовочных и рабочих электролитов, должна иметь удельное сопротивление при $+20^{\circ}\text{C}$ не ниже 300 000 *ом·см*.

Дистиллированная вода с удельным сопротивлением в пределах от 150 000 до 300 000 *ом·см* может быть использована для отмывок анодов и деталей электролитических конденсаторов.

§ 3. Волокнистые прокладки для сухих электролитических конденсаторов

В качестве волокнистых прокладок, пропитанных рабочим электролитом, в сухих электролитических конденсаторах употребляются специальные сорта бумаги и хлопчатобумажной ткани.

К этим материалам также предъявляются жесткие требования по содержанию загрязняющих примесей и в особенности ионов хлора и SO_4 .

Так, например, ГОСТ 5046-49 „Бумага для сухих электролитических конденсаторов“ устанавливает, что количество хлоридов в пересчете на Cl' , экстрагируемое из бумаги кипячением в разведенной 1:9 химически чистой азотной кислоте, не должно превышать 0,003%, а количество сульфатов в пересчете на SO_4 , экстрагируемое кипячением в дистиллированной воде, не должно превышать 0,005%.

Кроме того, зольность бумаги должна быть не более 0,5%, водная вытяжка бумаги должна быть нейтральна, содержание железа в виде металла и солей не должно превышать 0,025% и содержание меди в виде металла и солей не должно превышать 0,005%. Не допускается присутствие водорастворимых солей других тяжелых металлов.

В производстве морозостойких электролитических конденсаторов чрезвычайно важное значение имеет проницаемость прокладки для рабочего электролита. Это свойство прокладочного материала лучше всего может быть характеризовано рассмотренным в пятой главе коэффициентом φ .

Однако, вследствие отсутствия достаточно простого метода измерения коэффициента φ , проницаемость прокладочной бумаги обычно контролируют по другим характеристикам, только косвенно определяющим эту величину.

Для бумаги такими характеристиками являются удельный объемный вес и впитываемость по Клемму.

ГОСТ 5046-49 устанавливает для прокладочной бумаги удельный объемный вес не более 0,7; 0,6 и 0,55 г/см³ для бумаги толщиной 30, 60 и 100 мкн соответственно; впитываемость по Клемму, определяемую по высоте подъема смеси дистиллированной воды с глицерином, имеющей плотность 1,225 г/см³ за 16 час., не менее 20 мм для бумаги толщиной 25—30 мкн, 50 мм для бумаги толщиной 50—60 мкн и 80 мм для бумаги толщиной 80—100 мкн.

Для таких бумаг коэффициент φ имеет значение 25—30. Однако недостаточность косвенных определений проницаемости прокладочного материала явствует из того, что удельный объемный вес и впитываемость по Клемму характеризуют проницаемость прокладочного материала только при определенной его структуре.

Так, например, ткани, употребляемые для прокладок в сухих электролитических конденсаторах (перкаль, батист, вольта), лишенные мицеллярной структуры, характерной для бумаги,

имеют коэффициент φ в пределах 5 - 10 при нулевой или очень малой впитываемости по Клемму.

Вследствие этого для получения прямого представления о проницаемости прокладочного материала следует производить измерения коэффициента φ , отдавая предпочтение материалам с меньшим значением этого коэффициента.

Как было показано в четвертой главе, удельный объем сухого электролитического конденсатора прямо пропорционален напряжению формовки и суммарной толщине анода, катода и прокладки. Соответственно этому для конденсатора на каждое заданное рабочее напряжение следует выбирать прокладку минимальной толщины, обеспечивающей отсутствие короткого замыкания и пробоев при эксплуатации.

Это обстоятельство диктует необходимость иметь прокладочные материалы с различной толщиной слоя.

ГОСТ 5046-49 предусматривает прокладочную бумагу трех толщин: 25—30 *мкн*, 50—60 *мкн* и 80—100 *мкн*. Ширина бумаги устанавливается при заказе, отклонения по ширине не должны превышать $\pm 0,5$ *мм*.

Ткани—перкаль, батист и вольта,—пригодные для изготовления прокладок, действующими техническими условиями по толщине не нормируются.

Отечественная промышленность выпускает эти ткани с наименьшей толщиной 110—120 *мкн*.

Для того чтобы намотка секций могла производиться на станках, к прокладочному материалу должны быть предъявлены и некоторые требования по механической прочности. С этой целью ГОСТ 5046-49 устанавливает для прокладочных бумаг разрывной груз не менее 1 *кг* для бумаги толщиной 25—30 *мкн*, 2 *кг* для бумаги толщиной 50—60 *мкн* и 3 *кг* для бумаги толщиной 80—100 *мкн*.

К бумаге, применяемой для обертки секций, изготовления изоляционных шайб, уплотняющих тампонов и т. п., по допускаемому содержанию загрязняющих примесей должны быть предъявлены такие же требования, как и к бумаге для прокладок.

Впитываемость бумаги, применяемой для этой цели, должна быть минимальной.

Таким требованиям достаточно хорошо удовлетворяет уплотненная конденсаторная бумага сорта КОН-2 по ГОСТ 1908-49.

§ 4. Резиновые материалы

К перфорированным эбонитовым прокладкам, резиновым втулкам и резине для клапанов, применяемым в электролитических конденсаторах с жидким электролитом, должны предъяв-

являться жесткие требования по содержанию ионов хлора и $\text{SO}_4^{''}$.

Поскольку материалы данного типа легко поддаются очистке, эти требования обычно не предъявляют поставщикам, а производят очистку резиновых деталей непосредственно перед их употреблением на заводе, изготавлиющем электролитические конденсаторы.

Очистка резиновых деталей производится многократными кратковременными кипячениями в дистиллированной воде или слабых растворах буры и аммиака.

После 2—3 десятиминутных кипячений раствор, в котором производится отмывка, проверяется на содержание ионов хлора и $\text{SO}_4^{''}$. Смена растворов прекращается, и детали считаются пригодными для употребления, если после очередного кипячения в растворе содержится меньше 0,0003% иона хлора и меньше 0,001% иона $\text{SO}_4^{''}$.

Резина, применяемая для уплотнения изоляционных панелей и выводов в сухих электролитических конденсаторах, должна сохранять эластичность во всем интервале рабочих температур конденсатора и не должна стареть во время длительной эксплуатации при любой температуре из этого интервала.

§ 5. Заливочные массы

Наиболее часто для заливки секций сухих электролитических конденсаторов в корпусах применяются массы на основе битума.

Заливочные массы должны удовлетворять следующим основным требованиям:

а) содержание иона хлора в заливочной массе не должно превышать 0,0025%; проверяется определением хлора в дистиллированной воде, в которой кипятилась в течение 10—15 мин. навеска заливочной массы;

б) заливочная масса не должна содержать компонентов, вступающих в химическую реакцию с веществами, составляющими рабочий электролит;

в) заливочная масса должна становиться жидкотекучей при температуре не выше 150°С;

г) при температуре —60°С заливочная масса не должна становиться хрупкой и не должна давать трещин;

д) заливочная масса должна быть негигроскопичной и должна иметь достаточную электрическую прочность;

е) заливочная масса должна иметь по возможности высокую теплопроводность.

§ 6. Основные методы быстрого контроля сырьевых материалов и полуфабрикатов в производстве электролитических конденсаторов

Как видно из требований к сырьевым материалам, приведенным в предыдущих параграфах, в производстве электролитических конденсаторов постоянно приходится сталкиваться с необходимостью быстрого и достаточно точного контроля на присутствие ионов хлора и SO_4'' .

Наиболее распространенным методом определения содержания хлоридов и сульфатов в растворах является метод сравнения помутнения (опалесценции) в испытуемом растворе и стандартном растворе, содержащем известное количество Cl' или SO_4'' , при добавлении в сравниваемые растворы азотнокислого серебра для испытания на хлор, или хлористого бария для испытания на SO_4'' .

При проведении проверочных испытаний на присутствие иона хлора пользуются исходным раствором, содержащим 100 мг Cl' в 1 л раствора. Для приготовления такого раствора 0,165 г химически чистого хлористого натрия, предварительно высушенного при 200—250°C, растворяют в 1 л чистой дистиллированной воды. Разведением этого исходного раствора готовят рабочие стандартные растворы нужной концентрации, которые и употребляют для сравнения с испытуемыми растворами.

Так, например, при проверке борной кислоты, буры, боратов аммония и других реактивов испытуемый раствор готовится кипячением в 20 мл чистой дистиллированной воды точно взвешенной навески в 10 г испытуемого реактива. При кипячении колба с препаратом накрывается воронкой. После охлаждения раствор фильтруется через бумажный фильтр, тщательно промытый разбавленной азотной кислотой (1:9), а затем горячей водой.

Поскольку в реактивах, применяемых для приготовления формовочных и рабочих электролитов, допускается не более 0,0001% Cl' , приготовленный раствор должен содержать не более 0,5 мг Cl' в 1 л раствора. Для сравнения должен быть приготовлен стандартный раствор, содержащий ровно 0,5 мг Cl' в 1 л. Такой раствор может быть получен, если 5 мл исходного раствора залить в литровую колбу и долить водой до метки.

Для сравнения пользуются двумя одинаковыми пробирками, в одну из которых помещают 5—7 мл испытуемого раствора, а в другую — такое же количество стандартного раствора.

В каждую пробирку добавляют 3—4 капли азотной кислоты (уд. вес 1,15) и 3—4 капли 5% раствора азотнокислого серебра.

Через несколько минут производят сравнение опалесценции в обеих пробирках. Сравнение опалесценции удобно производить, располагая пробирки на черном фоне при боковом освещении. Если опалесценция в пробирке с испытуемым раствором не будет интенсивнее опалесценции в пробирке со стандартным раствором, то испытанный реактив содержит не более 0,0001% Cl' .

Проверка этиленгликоля и других растворителей на содержание хлора производится следующим образом. Так как в этих веществах также допускается не более 0,0001% Cl' , то растворители должны содержать не более 1 мг Cl' в 1 л. Вследствие этого для сопоставления опалесценции должен применяться стандартный раствор, содержащий 1 мг Cl' в 1 л. Такой раствор получают доливанием 10 мл исходного раствора до 1 л чистой дистиллированной водой.

Для перевода слабосвязанного хлора в ионное состояние в пробирку с этиленгликолем и в пробирку со стандартным раствором приливают по 1 мл 20% раствора аммиака, не содержащего хлор-иона; смесь взбалтывают и нагревают в течение 15—20 мин. на водяной бане при 70—80°С. После этого определение содержания хлора производится, как для растворов реактивов.

При проверке бумаги и тканей, используемых в качестве прокладок в сухих электролитических конденсаторах, испытуемый раствор обычно готовится кипячением 5 г воздушно-сухой мелко нарезанной бумаги или ткани в 100 мл разведенной в отношении 1:9 химически чистой азотной кислоты. Кипячение производится в колбе, покрытой воронкой, при непрерывном помешивании. После охлаждения раствор фильтруют через тщательно промытый бумажный фильтр.

Поскольку в прокладочных материалах допускается не более 0,003% Cl' , то полученный раствор должен содержать не более 1,5 мг Cl' в 1 л раствора. Для получения стандартного раствора, содержащего 1,5 мг Cl' в 1 л, 15 мл исходного раствора, содержащего 100 мг Cl' в 1 л, доливают в литровой колбе до метки чистой дистиллированной водой. В дальнейшем сравнение опалесценции в испытуемом и стандартном растворе при добавлении азотнокислого серебра производится так же, как и при испытании реактивов и растворителей.

Проверка электролитов из формовочных ванн, а также рабочих электролитов для электролитических конденсаторов с жидким электролитом, производится по этому же методу. Испытуемые растворы готовятся тщательной фильтрацией проб, отобранных из формовочных ванн и варочных баков.

Обычно в электролитах допускают не более 0,0001% Cl' . Соответственно этому стандартный раствор готовится добавлением к 10 мл исходного раствора, содержащего 100 мг Cl' в 1 л, чистой дистиллированной воды до одного литра.

Следует указать, что в тех случаях, когда испытуемые растворы имеют некоторую окраску, что часто наблюдается после кипячения прокладочной бумаги, цвет растворов в сравниваемых пробирках уравнивают добавлением в них по несколько капель специального красителя.

При проведении проверочных испытаний на присутствие иона SO_4'' пользуются исходным раствором, содержащим 100 мг SO_4'' в 1 л раствора. Для приготовления такого раствора 0,1813 г химически чистого сернокислого калия, предварительно высушенного при температуре 200°С, растворяют в 1 л чистой дистиллированной воды. Разведением этого исходного раствора готовят рабочие стандартные растворы нужной концентрации.

Методику проверки на содержание иона SO_4'' поясним на примере испытания реактивов, применяемых для приготовления формовочных и рабочих электролитов.

Для испытания применяется тот же раствор, что и при проверке на Cl' , полученный кипячением 10 мг реактива в 20 мл чистой дистиллированной воды.

Поскольку обычно в этих реактивах допускается не более 0,0005% SO_4'' , приготовленный для испытаний раствор должен содержать не более 2,5 мг SO_4'' в 1 л. Соответственно этому стандартный раствор, содержащий 2,5 мг SO_4'' в 1 л, готовится добавлением к 25 мл исходного раствора дистиллированной воды до 1 л.

Для сравнения также пользуются двумя одинаковыми пробирками, в одну из которых помещают 5—7 мл испытуемого раствора, в другую — такое же количество стандартного раствора. В каждую пробирку добавляют 4—5 капель ледяной уксусной кислоты или 2 капли химически чистой соляной кислоты с удельным весом 1,15, 3—4 капли 5% раствора хлористого бария и растворы в обеих пробирках доводят до кипения. Если появившееся через 20—30 мин. помутнение в пробирке с испытуемым раствором не превосходит по интенсивности помутнения в пробирке со стандартным раствором, то испытанный реактив содержит не более 0,0005% SO_4'' .

Проверка растворителей, прокладочных материалов и электролитов на содержание SO_4'' производится по такой же ме-

тодике, причем для каждой такой проверки устанавливается концентрация по SO_4^{2-} стандартного раствора соответственно максимально допускаемому содержанию SO_4^{2-} в испытуемом растворе.

Помимо химической проверки на содержание хлоридов и сульфатов, в практике производства электролитических конденсаторов постоянно приходится контролировать электролитические растворы по величине удельного сопротивления.

Такой контроль применяется при определении чистоты дистиллированной воды, при проверке формовочных электролитов, а также при проверке рабочих электролитов.

Для измерения удельного сопротивления растворов употребляются плоские платиновые электроды, впаянные в стеклянный сосуд. На рис. 46 схематически изображен сосуд, обычно применяемый для измерения удельного сопротивления электролитов.

При определении удельного сопротивления раствора пользуются соотношением:

$$R = \rho \frac{l}{S} = \rho k, \quad (58)$$

где R — измеренное сопротивление раствора в сосуде;

ρ — удельное сопротивление раствора и

$k = \frac{l}{S}$ — постоянная сосуда, определяющаяся размерами электродов и расстоянием между ними.

Рис. 46. Сосуд с платиновыми электродами для измерения удельного сопротивления электролитов

1 — медная проволока; 2 — стеклянный цилиндр; 3 — стеклянная трубка; 4 — электрод платиновый

Для того чтобы определить из уравнения (58) удельное сопротивление раствора, нужно знать постоянную сосуда $k = \frac{l}{S}$. Постоянная сосуда k определяется измерением сопротивления сосуда, заполненного эталонным раствором, с известным удельным сопротивлением. В этом случае постоянная k определяется по формуле:

$$k = \frac{R_0}{\rho_0}, \quad (59)$$

где

R_0 — сопротивление сосуда, заполненного эталонным раствором и

ρ_0 — удельное сопротивление эталонного раствора.

В качестве эталонного раствора обычно применяется 0,01N раствор химически чистого хлористого калия.

Зависимость удельного сопротивления 0,01N раствора хлористого калия от температуры приведена на рис. 47.

Для определения постоянной k тщательно промытый и высушенный сосуд с электродами погружается в стакан с эталонным раствором так, чтобы пространство между электродами было заполнено раствором. Температура эталонного раствора измеряется с возможно большей точностью при помощи ртутного термометра. Сопротивление раствора R_0 измеряется на мосте переменного тока звуковой частоты. Удельное сопротивление ρ_0 эталонного раствора устанавливается по кривой рис. 47. Пользуясь формулой (59) по значениям R_0 и ρ_0 , можно определить постоянную сосуда k .

После того как определена постоянная k , промытый и высушенный сосуд погружают в стакан с исследуемым раствором и на том же мосте измеряют сопротивление раствора R . Удельное сопротивление раствора определяют по формуле:

$$\rho = \frac{R}{k}.$$

При измерении удельного сопротивления вязких рабочих электролитов измерительный сосуд с электродами следует погружать в электролит, нагретый до температуры, при которой он становится жидким, и производить измерения после доведения электролита до нужной температуры.

Для изъятия сосуда с электродами из электролита после измерения, электролит снова нужно довести нагреванием до жидкого состояния.

Третьим видом испытаний, с которыми постоянно приходится встречаться в производстве электролитических конденсаторов, является определение концентрации водородных ионов (рН) рабочих электролитов.

Так как рабочие электролиты пригодны для применения,

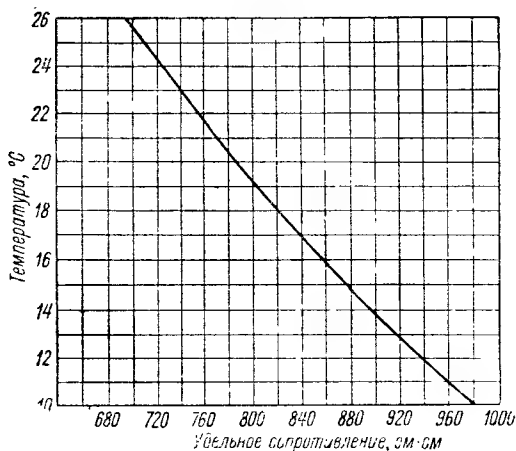


Рис. 47. Зависимость удельного сопротивления 0,01N раствора хлористого калия от температуры

если их рН лежит в определенных, довольно широких пределах, то в производственной практике не возникает задачи очень точного измерения рН.

Обычно контроль величины рН рабочих электролитов производится калориметрическим методом [Л. 42]. При этом величина рН устанавливается либо путем сравнения окраски испытуемого раствора с окраской буферного раствора при добавлении определенного индикатора, либо по интенсивности окраски испытуемого раствора при добавлении в него одноцветного индикатора.

Для определения рН при помощи буфера применяют ряд буферных растворов, обладающих постоянным рН.

Для перекрытия интервала рН, в котором приходится производить измерения при контроле рабочих электролитов, в качестве буферных растворов могут быть использованы, например, следующие смеси:

рН от 2,2 до 3,8—смесь $C_6H_4(CO_2Na)_2 + HCl$
 рН от 4,0 до 6,2—смесь $C_6H_4(CO_2Na)_2 + NaOH$
 рН от 6,8 до 8,0—смесь $KNH_2PO_4 + NaOH$

Изменением соотношения составных частей каждой смеси можно получить ряд растворов с различными рН, отличающимися на 0,2 один от другого.

В качестве индикаторов для определения рН методом сравнения с буфером может быть применен следующий ряд веществ:

Название	Предел рН	Концентрация, %	Измененная окраска (кислая — основная)
Тимоловый синий	1,2—2,8	0,04	красная — желтая
Бромфеноловый синий	3,0—4,6	0,04	желтая — синяя
Метилловый красный	4,4—6,0	0,02	красная — желтая
Бромтимоловый синий	6,0—6,7	0,04	желтая — синяя
Крезоловый красный	7,2—8,8	0,02	желтая — синяя

Зная пределы, в которых должно лежать значение рН испытуемого электролита, выбирают ряд буферных смесей и индикатор.

Добавляя одинаковые количества индикатора как в буферный раствор, так и в испытуемый электролит и сравнивая их окраски, определяют, окраске какого буфера соответствует окраска испытуемого электролита; рН электролита равен рН буферного раствора, получившего одинаковую окраску при добавлении индикатора.

Другой способ определения рН по интенсивности окраски раствора при добавлении в него одноцветного индикатора отличается простотой и не требует применения буферных растворов. При использовании этого метода применяется ряд следую-

щих индикаторов, бесцветных в кислой среде и обладающих окраской в щелочной:

Название	Пределы рН	Концентрация основного раствора	Окраска в щелоч- ной среде
<i>α</i> -динитрофенол	2,8—4,5	0,1 г : 200 г воды	желтая
<i>γ</i> -динитрофенол	4,4—5,5	0,1 г : 400 » »	»
<i>p</i> -нитрофенол	5,2—7,0	0,1 г : 100 » »	»
<i>m</i> -нитрофенол	6,7—8,4	0,3 г : 100 » »	»

При пользовании этим методом изготавливается постоянная шкала индикаторов путем введения в 0,1*N* раствор Na_2CO_3 определенных количеств индикаторов.

Для составления шкалы индикаторов указанные выше основные растворы разбавляются ровно в 10 раз и эти разбавленные растворы вводятся в ампулы в количествах, указанных в ниже-следующей таблице. После введения индикатора ампулы доливаются 0,1*N* раствором Na_2CO_3 точно до объема 7,00 мл и затем запаиваются. На каждую ампулу наклеивается этикетка с указанием значения рН, соответствующего содержанию ампулы. Значения рН для каждого количества индикатора также приведены ниже.

I. Индикаторная шкала для *m*-нитрофенола

Ампула № . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9
мл индикатора	5,2	4,2	3,0	2,3	1,5	1,0	0,66	0,43	0,27
рН	8,4	8,2	8,0	7,8	7,6	7,4	7,2	7,0	6,8

II. Индикаторная шкала для *p*-нитрофенола

Ампула № . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9
мл индикатора	4,05	3,0	2,0	1,4	0,94	0,63	0,40	0,25	0,16
рН	7,0	6,8	6,6	6,4	6,2	6,0	5,8	5,6	5,4

III. Индикаторная шкала для *γ*-динитрофенола

Ампула № . .	1	2	3	4	5	6	7	8
мл индикатора	6,6	5,5	4,5	3,4	2,4	1,65	1,1	0,78
рН	5,4	5,2	5,0	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0

IV. Индикаторная шкала для *α*-динитрофенола

Ампула № . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9
мл индикатора	6,6	5,7	4,6	3,4	2,5	1,74	1,20	0,78	0,51
рН	4,4	4,2	4,0	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	2,8

При определении рН с этими индикаторными шкалами к каждому 6 мл испытуемого электролита добавляют 1 мл основного индикаторного раствора и сравнивают окраску испытуемого электролита с окраской ампул индикаторной шкалы с тем же индикатором. При одинаковой окраске электролит и раствор в ампуле имеют одинаковый рН.

При определении рН электролитов они заливаются в пробирки из бесцветного стекла. Существенно, чтобы диаметр и толщина стенок пробирок с испытуемым электролитом и растворами, употребляемыми для сравнения, были одинаковы.

Температура электролитов при измерении рН должна поддерживаться строго определенной, так как рН электролитов зависит от температуры.

Если электролиты имеют собственную окраску, то точное определение рН таких электролитов производится в специальных компараторах, или в растворы, употребляемые для сравнения, добавляются красители, уравнивающие окраску сравниваемых растворов.

Глава восьмая

ОЧИСТКА И ИСКУССТВЕННОЕ УВЕЛИЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АНОДОВ

§ 7. Различные методы увеличения поверхности анодов

Как известно [см. выше формулу (12)], емкость конденсатора пропорциональна величине поверхности обкладок.

В электролитическом конденсаторе диэлектриком служит весьма тонкая пленка окиси алюминия; она хорошо воспроизводит рельеф поверхности анода, располагаясь слоем приблизительно одинаковой толщины по углублениям и выступам этой поверхности. Вторая обкладка электролитического конденсатора — рабочий электролит — также воспроизводит рельеф поверхности формованного анода, заполняя все имеющиеся на нем углубления.

Это обстоятельство приводит к тому, что емкость электролитического конденсатора определяется не „макроскопической“ площадью анода, а истинной величиной поверхности соприкосновения оксидного слоя с алюминием.

Искусственное увеличение поверхности анода путем создания на ней выступов и углублений позволяет соответственно увеличивать емкость, приходящуюся на единицу площади анода.

В производстве электролитических конденсаторов широко применяются различные методы искусственного увеличения поверхности алюминия с целью увеличения емкости на единицу площади анода.

Наиболее простыми методами увеличения поверхности алюминия являются различные виды механической обработки: обработка поверхности алюминия пескоструем, прокатка анодной фольги на вальцах с подсыпкой мелких частиц твердого веще-

ства, например кварца или корунда, прокатка анодной фольги на вальцах с фигурным рельефом и др.

Все эти методы имеют следующие существенные недостатки: при помощи механической обработки затруднительно получение более чем двухкратного увеличения поверхности; механическая обработка вызывает наклеп, делая фольгу жесткой, что затрудняет ее дальнейшую обработку; очистка фольги от частиц металлов и абразивов, вдавленных в ее поверхность при обработке, представляет значительные трудности.

Вследствие этих недостатков механические методы увеличения поверхности анодов в настоящее время практически не применяются в производстве электролитических конденсаторов.

Широкое промышленное использование находят методы химической обработки алюминия с целью увеличения его поверхности.

Для такой обработки обычно применяется травление алюминия в растворах, содержащих соляную кислоту или ее соли.

Соляная кислота легко вступает в реакцию с алюминием, растворяя его с образованием растворимой соли $AlCl_3$.

Наличие естественного оксидного слоя на поверхности алюминия затрудняет одновременную реакцию ионов хлора с алюминием по всей поверхности анода.

В присутствии воды ионы хлора постепенно разрушают оксидный слой, достигая алюминия и вступая с ним в соединение.

Однако этот процесс протекает быстрее по тем участкам поверхности, в которых естественный оксидный слой более тонок или имеет трещины и поры. Вследствие этого реакция травления сначала идет неравномерно, образуя на поверхности алюминия рытвины и углубления.

Если процесс травления приостановить до полного разрушения естественного оксидного слоя, то можно, благодаря неравномерности травления в первый период, получить алюминий с сильно увеличенной поверхностью.

Если процесс травления продолжить после того, как оксидный слой разрушен по всей поверхности, то дальше реакция растворения поверхности алюминия идет равномерно и достигнутая в первой стадии неоднородность поверхности быстро сглаживается.

На рис. 48 представлена зависимость емкости на единицу площади анода от времени травления в растворе соляной кислоты в определенном режиме. На этом рисунке отчетливо виден максимум, которого достигает емкость при оптимальном времени травления, и быстрое уменьшение емкости при более длительных временах травления.

Присутствие на поверхности алюминия сплошного и достаточно толстого оксидного слоя замедляет скорость травления. Для частичного удаления естественного оксидного слоя и остатков смазки алюминий перед травлением подвергают 1—2-минутной обработке погружением в 3—5% водный раствор едкого натра при температуре 30—45° С.

Помимо естественного оксидного слоя, на скорость травления сильно влияет присутствие в алюминии примесей постоянных металлов.

Наличие на поверхности алюминия инородных металлических включений действует, повидимому, двояко: с одной стороны, эти включения нарушают сплошность естественного оксидного слоя и облегчают доступ

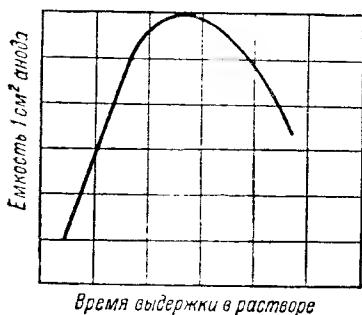


Рис. 48. Зависимость емкости на единицу поверхности анода от времени травления

хлора к алюминию и, с другой стороны, они образуют электрические микроэлементы, которые в тех случаях, когда включения электроположительны по отношению к алюминию, чрезвычайно сильно ускоряют местное разъедание алюминия. В этом смысле особенно сильно действуют примеси меди и железа, для которых нормальный электродный потенциал составляет соответственно: для Cu — 0,34 в и для Fe — 0,44 в, в то время как потенциал для Al — 1,34 в.

Очень чистый алюминий травится медленно, и достигнуть на нем значительного увеличения поверхности не удастся. При содержании алюминия выше 99,97% травление уже практически не дает увеличения поверхности.

На скорость травления оказывает также влияние характер обработки алюминия. Так, например, хорошо известно, что мягкий алюминий, быстро отожженный при высокой температуре, травится лучше, чем алюминий, медленно отожженный при более низкой температуре, а жесткий, неотожженный алюминий очень мало поддается травлению.

Повышение концентрации и температуры травящих растворов увеличивает скорость травления.

Разработка режимов химического травления анодной фольги для электролитических конденсаторов ([Л. 43] и [Л. 44]) привела к выбору оптимальных травящих составов и режимов травления для производственного применения.

Некоторые из этих режимов, находящихся применение в про-

изготовлении электролитических конденсаторов, сопоставлены в табл. 32.

Таблица 32

Составы для химического травления анодной фольги

Состав травящего раствора				Температура раствора, °C	Время травления, мин.	Коэффициент травления
H ₂ O, см ³	HCl, см ³	CuCl ₂ , г	HNO ₃ , см ³			
1000	400—600	—	—	70—90	1—5	2—6
1000	250—600	0,15—1,25	—	65—85	1—5	3—10
1000	200—300	—	150—200	90—115	1—3	2—4
1000	—	50	—	20—25	1—3	4—8

Для составления смесей, указанных в таблице, применяется соляная кислота с удельным весом около 1,18 и азотная кислота—концентрированная (96—98%).

При использовании для травления составов, содержащих CuCl₂, на поверхности алюминия высаживается медь. Это обстоятельство и вызывает резкое ускорение травления в растворах с CuCl₂.

Для удаления меди с поверхности алюминия фольга после травления помещается на несколько минут в 50% раствор азотной кислоты.

Отмывка в азотной кислоте оказывается полезной и после травления в соляной кислоте, так как она растворяет металлы, выступившие на поверхности фольги при травлении, и обеспечивает очистку фольги от хлора.

Наряду с химическим травлением, все более широкое применение находит и электрохимическое травление алюминиевой фольги с целью увеличения ее поверхности.

При электрохимическом травлении производится электролиз в ванне с раствором поваренной соли, причем анодом служит алюминиевая фольга, поверхность которой подлежит увеличению.

Для фольги с содержанием алюминия от 99,8 до 99,95% хорошие результаты получаются при электролизе в насыщенном при комнатной температуре растворе NaCl в течение 5 мин. при плотности тока 0,075 а/см². Температура раствора в ванне должна регулироваться в пределах от 40 до 60°С.

Такая обработка легко позволяет получить увеличение поверхности алюминиевой фольги в 2—4 раза.

Происходящие при электрохимическом травлении процессы, повидимому, аналогичны процессам при химическом травлении.

Однако электрохимическое травление позволяет регулировать подвод ионов хлора к поверхности алюминия изменением силы тока в травильной ванне и тем самым обеспечить легкое управление процессом травления.

Другое преимущество электрохимического травления заключается в возможности пользоваться водными растворами поваренной соли и в устранении таких вредных для здоровья и опасных в обращении травящих составов, как растворы соляной и азотной кислот.

Поскольку травление алюминиевой фольги производится в растворах, содержащих ионы хлора, фольга после травления должна быть тщательно отмыта в проточной водопроводной воде и нескольких сменах теплой дистиллированной воды.

Наряду с анодами, поверхность которых увеличена химическим или электрохимическим способом, в производстве электролитических конденсаторов можно применять аноды с сильно развитой открытой системой объемных пор, обеспечивающих очень большую поверхность на единицу объема анода.

Такие аноды изготавливаются прессованием при высоком давлении заготовок из порошка чистого алюминия или тантала с последующим спеканием их в нейтральной среде.

Пористые спеченные аноды используются при изготовлении электролитических конденсаторов с жидким электролитом.

При весьма высоких значениях емкости в единице объема, спеченные аноды имеют существенные недостатки. Вследствие малого диаметра и извилистости пор формовка таких анодов представляет значительные трудности. Это обстоятельство приводит к повышенному току утечки в конденсаторах со спеченными анодами. Помимо этого, поскольку заряд оксидного слоя происходит через сопротивление электролита в узких порах, последовательное сопротивление электролита и тангенс угла потерь конденсаторов с такими анодами имеют высокие значения.

Вследствие этих недостатков спеченные аноды редко применяются в производстве электролитических конденсаторов.

К числу методов увеличения емкости путем использования анодов с объемной пористостью следует отнести также изготовление анодов посредством распыления алюминия на тканевую подкладку.

Для этой цели используется свободная от хлора хлопчатобумажная ткань (марля, перкаль и т. п.), на которую с обеих сторон наносится распылением чистый алюминий.

Крупинки алюминия, покрывая нити ткани и забивая отверстия между ними, создают слой с сильно развитой поверхностью.

Испытания этого метода для получения анодов сухих электролитических конденсаторов, произведенные Л. Г. Годес и С. С. Гутиным [Л. 45], показали, что металлизация ткани поз-

воляет легко получать 12—16-кратное увеличение поверхности по сравнению с гладкими анодами такой же площади.

Такое значительное увеличение поверхности анода неизбежно приводит, как будет показано в следующем параграфе, к заметному увеличению тангенса угла потерь конденсатора и увеличенному тепловыделению под действием напряжения переменного тока. Одновременно уменьшение габаритов конденсатора, достигаемое применением таких анодов, приводит к ухудшению теплоотвода, а уменьшение коэффициента теплопроводности материала секции — к увеличению перепада температуры внутри секции.

Все это настолько ухудшает тепловой баланс конденсаторов с тканевыми анодами, что они могут быть использованы только при понижении верхнего предела рабочей температуры и уменьшении допускаемого напряжения пульсации.

Значительное увеличение емкости на единицу площади анода приводит также и к ухудшению температурно-частотных характеристик конденсаторов.

Помимо этого, как при формовке, так и при изготовлении конденсаторов с тканевыми анодами, возникают известные трудности в создании надежного электрического контакта между анодом и выводом, что ограничивает возможность применения таких анодов.

Вследствие этого метод распыления алюминия на тканевые подкладки не получил широкого распространения в производстве электролитических конденсаторов и может быть использован только в специальных случаях для изготовления малогабаритных конденсаторов на высокие рабочие напряжения, предназначенных для работы в узком интервале рабочих температур, при малых значениях переменной составляющей.

§ 8. Влияние травления на электрические свойства конденсаторов

Как было показано в пятой главе, электролитический конденсатор во многих случаях с достаточной степенью приближения может быть представлен простой эквивалентной схемой последовательного соединения емкости и сопротивления, изображенной на рис. 30.

В этой схеме C_0 —емкость оксидного слоя на аноде, r —эквивалентное сопротивление потерь в оксидном слое и r_s —сопротивление слоя электролита или прокладки, пропитанной электролитом.

Тангенс угла потерь для такой схемы может быть выражен уравнением:

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_0 (r + r_s) = \operatorname{tg} \delta_0 + \omega C_0 r_s. \quad (60)$$

В этом уравнении $\operatorname{tg} \delta_0$ определяется потерями в оксидном слое и на границах электролита с анодом и катодом, а $\omega C_0 r_s$ представляет величину, зависящую только от сопротивления электролита или прокладки, пропитанной электролитом.

Рассмотрим подробнее слагаемое $\omega C_0 r_s$. Эта величина может быть выражена уравнением:

$$\omega C_0 r_s = \omega \frac{S_0 \varepsilon}{4\pi \delta} \rho \frac{d}{S_1} \varphi, \quad (61)$$

где

S_0 — истинная поверхность соприкосновения оксидного слоя с анодом;

ε — диэлектрическая проницаемость оксидного слоя;

δ — толщина оксидного слоя;

ρ — удельное сопротивление электролита;

d — толщина слоя электролита или прокладки, пропитанной электролитом;

S_1 — площадь обкладок конденсатора и

φ — коэффициент проницаемости прокладки (при отсутствии прокладки, например в конденсаторе с жидким электролитом, $\varphi = 1$).

В случае конденсатора с гладкой анодной фольгой $\frac{S_0}{S_1} = 1$; при изготовлении конденсатора из травленной фольги отношение $\frac{S_0}{S_1}$ равно коэффициенту травления и может, в зависимости от степени травления, иметь значения от 1,5 до 10.

Увеличение отношения $\frac{S_0}{S_1}$, как это видно из уравнения (61), приводит к такому же увеличению $\omega C_0 r_s$.

Входящие в состав уравнения (61) величины определяются свойствами оксидного слоя, напряжением формовки и характеристиками рабочих электролитов и прокладочных материалов.

Как было установлено в первой части книги, ε для оксидного слоя на алюминии имеет значение около 10.

Толщина оксидного слоя может быть определена из уравнения:

$$\delta = 1,55 U_{\phi} \cdot 10^{-7} \text{ см.}$$

При рабочих электролитах и прокладочных бумагах, используемых в настоящее время в производстве морозостойких электролитических конденсаторов, удельное сопротивление рабочего электролита при $+20^\circ\text{C}$ имеет значение порядка 1000—1500 ом·см и $\varphi = 25 : 30$.

В качестве примера вычислим величину $\omega C_0 r_s$ для конденсаторов на крайние значения рабочего напряжения, а именно на 450 и 12 в.

Толщина бумажной прокладки для конденсаторов на 450 в рабочего напряжения составляет 0,016—0,02 см, а для конденсаторов на 12 в рабочего напряжения—0,005—0,006 см.

При помощи приведенных величин можно оценить значение $\omega C_0 r_s$ в конденсаторах с гладкими анодами для указанных рабочих напряжений.

При частоте 50 гц и комнатной температуре для конденсатора на рабочее напряжение 450 в имеем $\omega C_0 r_s \approx 0,15 \cdot 10^{-2}$, а для конденсатора на рабочее напряжение 12 в получаем $\omega C_0 r_s \approx 1,5 \cdot 10^{-2}$.

Поскольку в этих условиях $\operatorname{tg} \delta$ электролитических конденсаторов равняется 0,03—0,10, влияние $\omega C_0 r_s$ на суммарное значение $\operatorname{tg} \delta$ для конденсатора на 450 в еще очень невелико. В суммарном значении $\operatorname{tg} \delta$ конденсатора на рабочее напряжение 12 в величина $\omega C_0 r_s$ уже сказывается заметно, составляя от 15 до 50% суммарного $\operatorname{tg} \delta$.

В конденсаторах с травленными анодами, как это видно из уравнения (61), величина $\omega C_0 r_s$ возрастает пропорционально коэффициенту травления $\frac{S_0}{S_1}$. Поскольку современные методы увеличения поверхности анодов позволяют увеличить емкость на единицу площади анода в 10 и более раз, в конденсаторах с такими анодами удельный вес слагаемого $\omega C_0 r_s$ в суммарном значении $\operatorname{tg} \delta$ резко возрастает.

Для конденсаторов на низкие рабочие напряжения даже при комнатной температуре и частоте 50 гц слагаемое $\omega C_0 r_s$ становится определяющим в величине $\operatorname{tg} \delta$, так как его значение уже достигает 0,15. Для конденсаторов на высокие рабочие напряжения эта величина все еще остается незначительной.

Однако при низких температурах или повышенных частотах величина $\omega C_0 r_s$ возрастает в той же степени, в какой увеличивается частота и сопротивление прокладки, и в этих условиях $\omega C_0 r_s$ целиком определяет суммарную величину $\operatorname{tg} \delta$.

Таким образом, уменьшение габаритов электролитических конденсаторов путем увеличения эффективной поверхности анода достигается за счет ухудшения температурных и частотных зависимостей характеристик конденсаторов.

Это ухудшение особенно резко проявляется в конденсаторах на низкие рабочие напряжения.

Как было показано в пятой главе, степень искусственного увеличения поверхности для конденсаторов на низкие рабочие напряжения ограничивается требованиями, предъявляемыми к характеристикам конденсаторов при низких температурах и повышенных частотах.

В шестой главе было установлено, что в конденсаторах на

высокие рабочие напряжения в эксплуатационных условиях могут возникать значительные перегревы, вызывающие ускоренное старение конденсаторов.

Количество тепла, которое выделяется в конденсаторе под действием пульсации переменного тока, возрастает пропорционально $\operatorname{tg} \delta$, а теплоотвод уменьшается с уменьшением габаритов конденсатора.

Поскольку при использовании анодов с искусственно увеличенной поверхностью увеличивается $\operatorname{tg} \delta$ и уменьшаются габариты конденсаторов, степень увеличения поверхности анодов для конденсаторов на высокие рабочие напряжения ограничивается требованиями устойчивой длительной работы конденсаторов при повышенной температуре с наложенной на напряжение постоянного тока пульсацией заданной частоты.

В соответствии с приведенными соображениями, при конструировании электролитического конденсатора, его габариты, а следовательно, и степень искусственного увеличения поверхности анода должны рассчитываться методами, указанными в пятой и шестой главах, сообразно с требованиями по интервалу рабочих температур, частоте и напряжению пульсации, которые предъявляются к конденсатору.

Предъявляемые современной радиоаппаратурой требования по температурной и частотной зависимости емкости и тангенса угла потерь и напряжению пульсации приводят к тому, что только в редких специальных случаях используются все возможности по увеличению поверхности анодов, которые представляют существующие для этой цели методы.

Обычно в массовом производстве ограничиваются для конденсаторов на высокие рабочие напряжения не более чем 4—5-кратным, а для конденсаторов на низкие рабочие напряжения 2—3-кратным увеличением поверхности анодов.

§ 9. Промышленные методы травления фольги для электролитических конденсаторов

В массовом производстве электролитических конденсаторов для химического травления применяют машины непрерывного действия, которые производят следующие операции: очистку фольги в щелочном растворе перед травлением, травление фольги, отмывку фольги от травящего раствора, очистку фольги в растворе азотной кислоты, отмывку фольги в водопроводной воде, окончательную отмывку фольги в дистиллированной воде, сушку фольги и намотку травленной фольги в рулоны.

Для выполнения этих операций используются машины, состоящие из ряда ванн с соответствующими растворами и водой и механизма, протягивающего одну или несколько лент алюминиевой фольги через ванны.

Схематическое устройство машины непрерывного действия для химического травления фольги представлено на рис. 49.

В этой машине по одну сторону от ванны расположены на неподвижных осях рулоны алюминиевой фольги; концы фольги от каждого рулона протянуты через систему вращающихся валков, укрепленных в каждой ванне на специальных рамах; после выхода фольги из последней ванны, она проходит между двумя нагревательными элементами, которые обсушивают ее, и снова наматывается в рулоны на приемных валках.

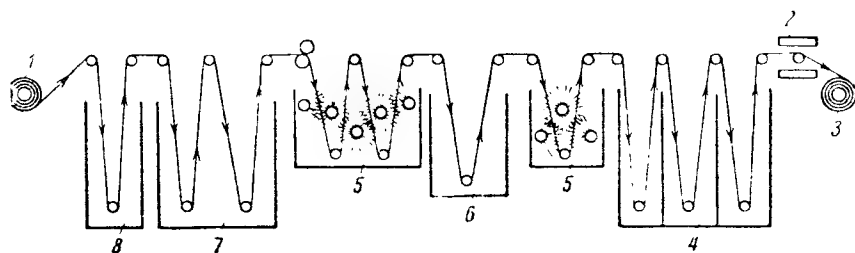


Рис. 49. Устройство машины для химического травления фольги

1—рулоны фольги; 2—сушильная печь; 3—рулоны травленной фольги; 4—ванна с проточной дистиллированной водой; 5—души водопроводной воды; 6—ванна с азотной кислотой; 7—ванна с травящим раствором; 8—ванна с раствором щелочи

В первой по ходу алюминиевой фольги ванне, изготовленной из железа, находится раствор едкой щелочи.

Вторая ванна предназначена для травящего раствора. Эта ванна изготавливается из эбонита или стали, покрытой изнутри вулканизированной резиной. Для удаления паров соляной кислоты ванна с травящим раствором помещается в вытяжной шкаф.

По выходе из травящего раствора фольга попадает в ванну с системой разбрызгивателей, которые обмывают фольгу с обеих сторон проточной водопроводной водой. Вода в этой ванне не должна скапливаться или, во всяком случае, фольга должна проходить над поверхностью воды.

В следующей ванне находится раствор азотной кислоты, после которого фольга снова попадает в ванну с разбрызгивателями, отмывающими фольгу водопроводной водой.

После этого фольга проходит три ванны с горячей проточной дистиллированной водой, в которой она окончательно очищается от загрязнений. В этих ваннах вода течет навстречу движущейся фольге. Температура дистиллированной воды в ваннах должна поддерживаться в пределах от -60 до -70 С, причем необходимо следить за тем, чтобы в этих ваннах не имело места интенсивное газовыделение на поверхности алю-

миния. При появлении газовыделения следует понижать температуру дистиллированной воды. После отмывки в дистиллированной воде фольга высушивается и наматывается в рулоны на приемных валках.

Ванны со щелочным раствором, с травящим раствором и с дистиллированной водой должны быть снабжены паровым или электрическим обогревом с терморегулировкой.

При непрерывном ведении травления растворы в ваннах загрязняются и изменяют концентрацию.

Для поддержания постоянства состава в ванну со щелочным раствором периодически добавляется щелочь. По мере загрязнения этой ванны накипью, раствор из нее выливается, ванна отмывается и заливается свежим раствором.

Постоянство состава ванны с травящим раствором поддерживается путем непрерывной регулируемой подачи в ванну свежего раствора из резервного бака и отвода отработанного раствора. Состав ванны контролируется по содержанию в ней AlCl_3 . Когда содержание AlCl_3 в травящем растворе достигает 8—10%, он перестает давать удовлетворительное травление и должен быть заменен свежим раствором.

Раствор в ванне с азотной кислотой изменяется значительно медленней, чем в предыдущих ваннах, и постоянство состава в этой ванне не столь критично. Вследствие этого смена азотной кислоты производится периодически; обычно при непрерывной работе машины раствор азотной кислоты заменяют свежим раз в месяц.

Контроль за отмывкой травленной фольги ведется по содержанию хлора в последней ванне с дистиллированной водой. Проверка проб воды из этой ванны должна производиться 2—3 раза в смену.

Отмывка считается удовлетворительной, если в ванне не обнаруживают следов хлора.

Скорость прохождения фольги через машину зависит от агрессивности и температуры травящего раствора, требуемого увеличения поверхности и длины пути фольги в ванне с травящим раствором. Длина пути фольги в различных ваннах машины должна быть пропорциональна времени, необходимому для завершения обработки в каждой из ванн. Для управления процессом травления скорость прохождения фольги через машину должна регулироваться в довольно широких пределах. Обычно в современных машинах для травления скорость движения фольги регулируется в пределах от 10 до 200 *см. мин.*

Помимо скорости прохождения фольги, степень травления может регулироваться изменением концентрации и температуры травящего раствора.

Степень травления контролируется по внешнему виду фольги

и по емкости стандартного образца, заформованного в определенном электролите до установленного напряжения.

Практика показывает, что при одинаковом составе фольги скорость и глубина травления зависят также от неучитываемых особенностей фольги, связанных, повидимому, с кристаллической структурой поверхности фольги и толщиной и однородностью естественного оксидного слоя.

Вследствие этого, при одновременном травлении нескольких рулонов, установленный режим травления может оказаться слишком интенсивным для одних рулонов и недостаточным для других. Это обстоятельство требует весьма внимательного регулирования режима травления со стороны рабочего-травильщика и тщательного подбора рулонов, приблизительно одинаково травящихся в установленном режиме.

Поверхность хорошо травленного алюминия должна иметь матово-серый цвет с равномерно распределенными участками, имеющими металлический блеск. Равномерно серый или черный цвет поверхности свидетельствует о слишком интенсивном травлении, что часто означает перетравливание и переход через оптимальный режим, обеспечивающий максимальное увеличение поверхности.

Машина для химического травления может быть использована и для очистки фольги, не подлежащей травлению перед формовкой.

В этом случае рамы в ванне с травящим раствором поднимаются и фольга пропускается над поверхностью травящего раствора. При таком режиме работы фольга проходит только очистку в щелочной ванне и в ванне с азотной кислотой, а также промывку в проточной водопроводной и дистиллированной воде.

Для электрохимического травления также применяются машины непрерывного действия, весьма близкие по устройству машинам для химического травления.

В такой машине фольга, перематываясь с рулонов, укрепленных на неподвижных осях, проходит последовательно через ванну со щелочным раствором, ванну электрохимического травления, отмывку водопроводной водой, ванну с азотной кислотой, вторую отмывку водопроводной водой, три ванны с проточной горячей дистиллированной водой и электрический элемент для обсушки, после чего наматывается в рулоны на приемных валах.

Ванна для электрохимического травления изготавливается из стали, стенки ванны могут служить катодом, анодом является алюминиевая фольга, подвергающаяся травлению. Напряжение от положительного полюса источника питания подается на фольгу при помощи нескольких вращающихся медных валков,

по которым проходит фольга. Достаточно надежный контакт получается, если напряжение подается через три валька, два из которых расположены при входе и выходе из ванны, а один посредине ванны. Напряжение к валькам подводится посредством угольных щеток.

Для уменьшения падения напряжения в электролите в ванне электрохимического травления могут быть устроены специальные плоские электроды, расположенные на расстоянии в не-

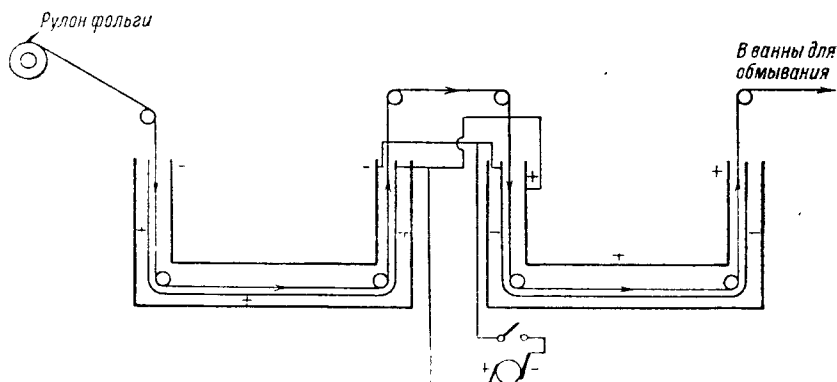


Рис. 50. Схема включения ванны и источника питания для бесконтактного электрохимического травления

сколько сантиметров от фольги по обе ее стороны. В этом случае отрицательный полюс источника питания присоединяется не к стенкам ванны, а к этим электродам.

Питание ванны может быть осуществлено от достаточно мощного селенового или купроксного выпрямителя.

Регулирование степени травления при электрохимическом травлении должно производиться в первую очередь изменением силы тока через ванну. Если варьирование силы тока не дает желаемого результата, можно прибегнуть к изменению скорости прохождения фольги, а затем и температуры травящего раствора.

Контроль за ваннами и качеством травленной фольги производится так же, как при химическом травлении.

Поскольку сила тока в ванне электрохимического травления составляет, в зависимости от ширины фольги, от нескольких сотен до нескольких тысяч ампер, часто возникают известные трудности на переходных контактах, подводящих ток к алюминиевой фольге.

Присутствие в атмосфере хлора вызывает появление на медных вальках плохо проводящих слоев, увеличивающих пере-

ходные сопротивления между щетками и медными вальками и между вальками и алюминиевой фольгой. Помимо этого, поскольку по фольге протекает ток большой силы, она разогревается и уносит на своей поверхности соль из ванны, что в свою очередь нарушает контакт между вальками и фольгой. Работа на ваннах такой конструкции требует внимательного наблюдения за контактами и постоянной их чистки.

Во избежание контактных затруднений может быть применена другая система электрохимического травления, при которой исключается необходимость подведения тока к алюминиевой фольге. Схема устройства травильной машины и включения источника напряжения для бесконтактного травления представлена на рис. 50.

В этом устройстве имеются две травильные ванны. В каждой ванне пара электродов расположена по обе стороны от фольги, параллельно ей. При включении по схеме, изображенной на рисунке, ток протекает в каждой ванне от электрода к электроду в противоположном направлении, и в каждой ванне трется только одна сторона фольги, обращенная к отрицательному электроду.

Применение такой ванны исключает все затруднения, связанные с подведением тока к алюминиевой фольге.

Рулоны травленой фольги, снятые с приемных вальков машины, после проверки и регистрации их должны удаляться из помещения, в котором производится травление.

Травленая фольга должна храниться в закрытых шкафах в сухих, чистых помещениях.

§ 10. Нормирование анодной фольги

Площадь анодной пластины, необходимая для получения конденсатора заданной емкости, может быть определена расчетом.

Пользуясь основным уравнением для емкости плоского конденсатора [формула (12)], соотношением, связывающим толщину оксидного слоя с напряжением формовки [формула (7)] и учитывая, что анодная фольга покрыта оксидным слоем с обеих сторон, для площади гладкой анодной пластины заданной емкости найдем:

$$S = bl = \frac{2\pi a U_{\phi} C}{\varepsilon} \quad (62)$$

Если поверхность анодной фольги увеличена травлением в n раз, то для площади анодной пластины заданной емкости получим:

$$S = bl = \frac{2\pi a U_{\phi} C}{n\varepsilon} \quad (62a)$$

В уравнениях (62) и (62а) b — ширина и l — длина анодной пластины.

Принимая, как это было установлено в первой части, для окиси алюминия $\alpha = 1,55 \cdot 10^{-7}$ см/в и $\varepsilon = 10$, можем уравнениям (62) и (62а) придать вид:

$$S = bl = 0,088 U_{\phi} C \text{ [см}^2\text{]} \quad (63)$$

и

$$S = bl = 0,088 \frac{U_{\phi} C}{n} \text{ [см}^2\text{]}, \quad (63a)$$

где C — емкость конденсатора, мкф и

U_{ϕ} — напряжение формовки, в.

Однако уравнения (63) и (63а) могут быть использованы только для приблизительной оценки площади анода, требуемой для получения конденсатора заданной емкости.

В производстве электролитических конденсаторов существует ряд операций, которые приводят к заметным отклонениям значений площади анодов от вычисленных по соотношениям (63) и (63а).

К числу этих операций относятся для гладких анодов — очистка фольги, которая действует как слабое травление и приводит к некоторому увеличению поверхности алюминия, и для гладких и травленных анодов — подформовка фольги в серной кислоте, которая вызывает некоторое уменьшение расчетной емкости.

Для конденсаторов с травленными анодами вычисление площади анода по уравнению (63а) затруднено еще и вследствие того, что коэффициент травления n не может быть точно установлен и колеблется от рулона фольги к рулону даже при сохранении режима травления постоянным.

Вследствие этого уравнения (63) и (63а) служат только для приблизительной оценки площади анодов конденсаторов при расчете конструкции.

В производстве электролитических конденсаторов точное значение емкости на единицу площади, а следовательно, и размеры, на которые должна быть разрезана анодная фольга после формовки для получения конденсаторов заданной емкости, определяются экспериментально.

Операция по определению емкости на единицу площади фольги называется нормированием анодной фольги.

Нормирование анодной фольги выполняется после очистки и травления фольги, а в тех случаях, когда применяется предварительная подформовка фольги в серной кислоте, — после этой операции.

Для нормирования фольги от каждого рулона отрезается образец определенной площади. Отрезанные образцы формуются в том же режиме и при том же напряжении, при котором должна формироваться фольга для конденсаторов того рабочего напряжения, для которых она предназначена.

На образцах заформованной фольги в небольшой алюминиевой ванночке, заполненной стандартным электролитом, определяется их емкость, по значению которой устанавливается коэффициент травления и размеры анода для конденсаторов заданного типонаминала.

По результатам этого определения в каждый рулон фольги закладывается этикетка с указанием номинала конденсатора, для которого предназначена фольга, длины анода и коэффициента травления.

Глава девятая

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

§ 11. Изготовление, очистка и первичная формовка анодов

Для того чтобы уменьшить габариты конденсаторов с жидким электролитом и придать им удобную для монтажа форму, разработаны многочисленные конструкции анодов.

Различные конструкции анодов электролитических конденсаторов с жидким электролитом представлены на рис. 51.

Важнейшими требованиями к конструкции анода являются следующие:

а) возможно большее отношение поверхности анода к его объему;

б) возможно малое расстояние от любой точки поверхности анода до стенок корпуса (катода);

в) надежный механический и электрический контакт между анодом и анодным выводом.

В производстве конденсаторов с жидким электролитом наиболее часто используются аноды, изготовленные из фольги, имеющие форму гармоники, спирали или звезды. Для изготовления таких анодов применяется алюминиевая фольга толщиной от 0,08 до 0,2 мм.

При изготовлении анодов в форме спирали или звезды, для уменьшения пути тока от внутренних витков и внутренних поверхностей анода до катода, фольгу перфорируют, создавая в ней правильно расположенные круглые или эллиптические отверстия.

Реже применяют массивные литые или точеные аноды.

Анод внутри корпуса конденсатора крепится на алюминиевом стержне, который служит одновременно и внешним выводом.

Аноды, изготавливаемые из фольги, скрепляются с выводным стержнем алюминиевыми заклепками в 2—3 точках по ширине анода; в литых и точеных анодах выводной стержень составляет одно целое с анодом.

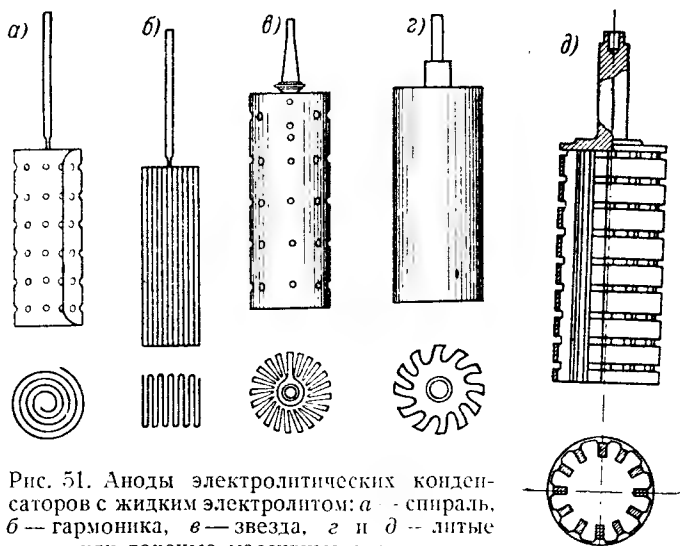


Рис. 51. Аноды электролитических конденсаторов с жидким электролитом: а — спираль, б — гармоника, в — звезда, г и д — литые или точеные массивные аноды

На рис. 52 изображены конструкции выводных стержней, применяемых для анодов из фольги. Выводные стержни и заклепки являются составной частью анода; поэтому они должны изготавливаться из алюминия такой же чистоты, как и аноды.

При изготовлении анодов фольга и заготовки подвергаются механической обработке (перфорирование фольги, придание фольге формы гармоник или спиралей, приклепка выводных стержней, обточка заготовок массивных анодов).

Такая обработка анодов загрязняет их поверхность следами смазки, инородными металлами и т. п., вследствие чего их необходимо перед формовкой тщательно очищать. Для этой цели готовые аноды с прикрепленными к ним выводными стержнями собирают по 50—100 шт. в рамы, изготовленные из алюминия или дюралюминия, и помещают на этих рамах последовательно в ряд ванн с очищающими составами.

Уровень растворов в ваннах следует поддерживать на такой высоте, чтобы анод и та часть поверхности стержня, которая

будет находиться внутри корпуса конденсатора, были бы погружены в очищающий раствор.

Для очистки анодов разработаны многочисленные системы, заключающиеся в последовательном погружении анодов в различные растворы и отмывочные баки с водопроводной и дистиллированной водой.

Ниже приводятся две типичные схемы очистки, позволяющие получить хорошие результаты (см. схемы 1 и 2).

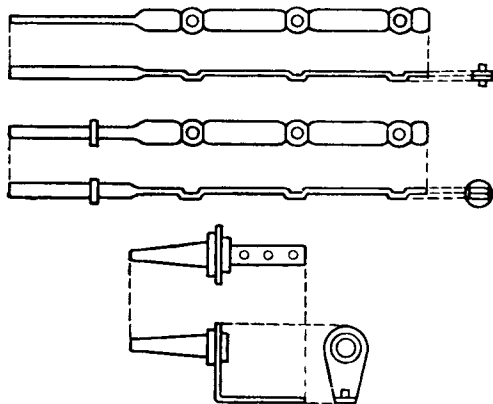


Рис. 52. Выводные стержни электролитических конденсаторов с жидким электролитом

Очистка по первой схеме применяется преимущественно для гладких анодов, очистка по второй схеме может быть использована как для гладких, так и для травленных анодов.

При отмывке анодов в горячей дистиллированной воде необходимо следить за тем, чтобы на поверхности алюминия не появлялось интенсивного газовыделения. Такое газовыделение свидетельствует о начале реакции между дистиллированной водой и алюминием, при которой на поверхности алюминия образуется слой гидроокиси алюминия, затрудняющий формовку и приводящий к увеличению тангенса угла потерь конденсатора.

При появлении газовыделения в отмывочных ваннах следует понижать температуру воды. В целях предупреждения образования слоя гидроокиси на поверхности алюминия можно также применять подкисление дистиллированной воды в отмывочных ваннах борной кислотой.

Образованию гидроокисных слоев на поверхности свежеочищенного алюминия способствует пребывание его в атмо-

СХЕМА 1

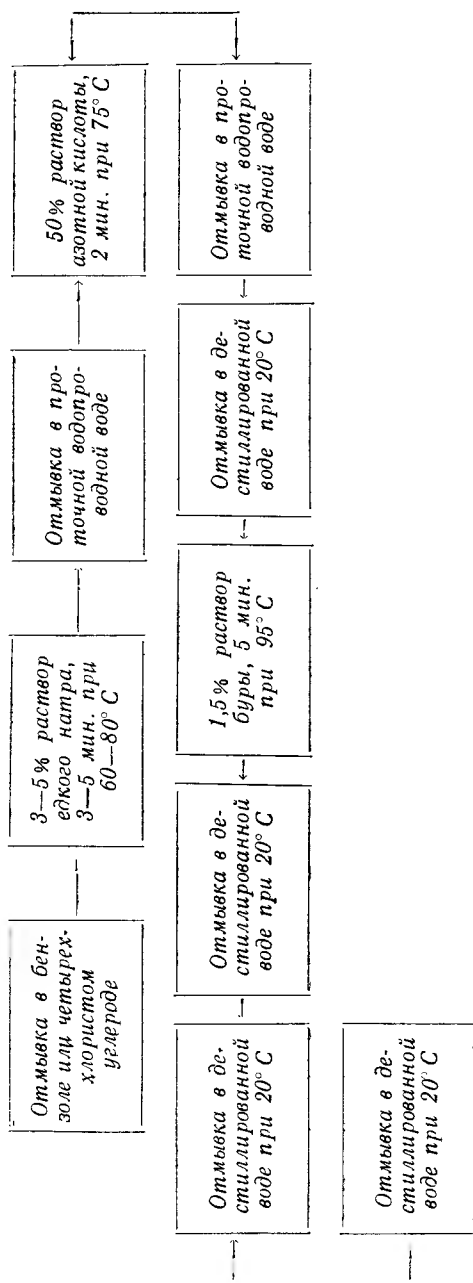
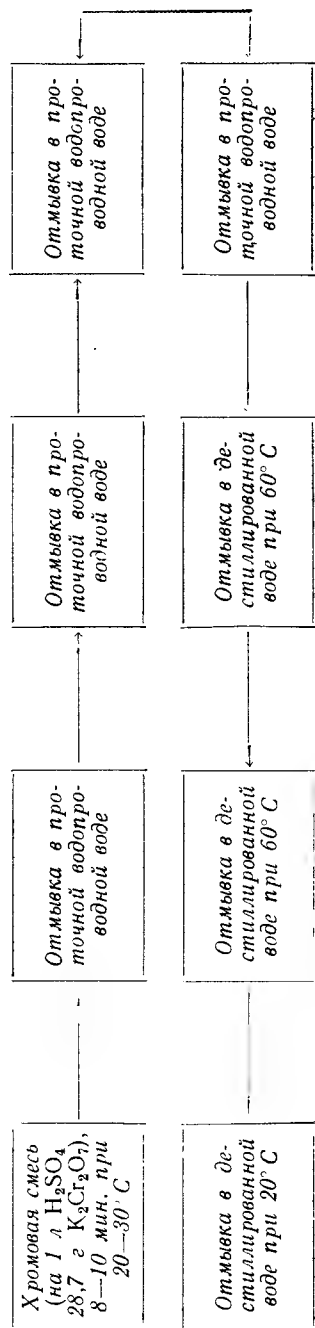


СХЕМА 2



сфере теплого влажного воздуха, вследствие чего очищенные аноды должны сохраняться в сухих, чистых помещениях.

При хранении и обращении с очищенными анодами следует соблюдать меры крайней предосторожности для сохранения их от загрязнения. В частности, не допускается прикосновение к анодам металлическими инструментами. При работах с очищенными анодами рабочие должны надевать на руки чистые резиновые перчатки.

Наиболее правильной следует считать такую организацию производственного процесса, при которой аноды после очистки сразу поступают на формовку в тех же рамах, в которых они проходили очистку.

Формовка анодов электролитических конденсаторов с жидким электролитом производится в стационарных алюминиевых или дюралюминиевых ваннах, заполненных подходящим электролитом.

Рамы с анодами надеваются своими каркасами, изготовленными из изоляционного материала (например текстолита или гетинакса), на стенки ванны таким образом, чтобы каждый анод и часть выводного стержня были погружены в формовочный электролит. При этом в течение всего времени формовки необходимо поддерживать уровень электролита в ванне на такой высоте, чтобы стержни по всей длине, которая будет находиться внутри конденсатора, были бы погружены в электролит.

При формовке положительный полюс источника напряжения присоединяется к металлической раме, в которой закреплены аноды, а отрицательный — к стенке ванны.

Формовка анодов в стационарных ваннах ведется сначала при постоянной плотности тока. Напряжение на ванне в этот период растет. По достижении заданного напряжения формовки оно в дальнейшем поддерживается постоянным, а сила тока в этот второй период формовки убывает.

Типичная зависимость напряжения и силы тока от времени при формовке представлена на рис. 53.

В целях рационального использования источников питания целесообразно употреблять для формовки несколько источников питания различной мощности, переключая, по мере уменьшения потребления энергии, ванны на источники меньшей

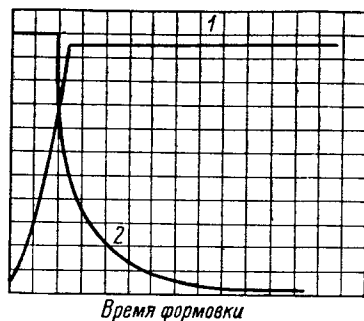


Рис. 53. Зависимость напряжения и силы тока от времени при формовке анодов электролитических конденсаторов с жидким электролитом

1 — напряжение; 2 — сила тока

мощности и используя освободившиеся более мощные источники питания для начального периода формовки на других ваннах.

Для формовки анодов конденсаторов с жидким электролитом применяются водные электролиты на основе борной кислоты с добавками буры или аммиака. Концентрация электролитов по борной кислоте и буре или аммиаку должна быть выбрана так, чтобы напряжение формовки было ниже напряжения искрения.

В табл. 33 приведены типовые рецептуры формовочных электролитов на основе борной кислоты и буры для различных напряжений формовки.

Таблица 33

**Электролиты для первичной формовки анодов
электролитических конденсаторов с жидким электролитом**

Напряжение формовки, в	Состав формовочного электролита		
	Вода, см ³	Борная кислота, г	Буря, г
До 500	100	15—18	0,2 — 0,25
500—600	100	12—15	0,05—0,1
610—700	100	12—15	0

Контроль за составом ванн ведется не реже, чем один раз в смену путем аналитического определения содержания борной кислоты в электролите. Определение содержания буры или аммиака в ваннах производится одновременно по удельному объемному сопротивлению электролита. По результатам этих определений в ванны добавляются израсходованные вещества.

Помимо этого 1—2 раза в смену контролируется содержание иона хлора в электролите. Если количество иона хлора в ванне превышает 0,0002%, то электролит удаляется из ванны, ванна очищается и заполняется свежим раствором.

При формовке анодов температура электролита поддерживается в пределах 95—100° С. Скорость формовки в значительной мере определяется плотностью тока в первый период формовки.

В соответствии с этим желательно вести формовку при возможно большей плотности тока. Однако величина плотности тока ограничивается мощностью источника питания и теплоотводом ванны, так как нельзя допускать бурного кипения электролита при формовке.

Практически формовка в первый период ведется при плотности тока от 2,5 до 4 ма/см^2 для гладких анодов и от 5 до 8 ма/см^2 для травленных анодов.

В таком режиме формируются аноды до тех пор, пока напряжение на ванне не поднимется до заданного напряжения формовки, которое выбирается на 15—20% выше номинального рабочего напряжения конденсаторов, для которых формируются аноды. По достижении этого напряжения формовка продолжается при постоянном напряжении до тех пор, пока плотность тока не уменьшится до значений 75—100 мка/см^2 для гладких анодов или 150—200 мка/см^2 для травленных анодов.

При формовке анодов пузырьки кислорода задерживаются на неровностях оксидного слоя, блокируя небольшие участки поверхности анода и затрудняя образование оксидного слоя на этих участках. Это явление особенно часто наблюдается при формовке травленных анодов, так как шероховатая и пористая поверхность алюминия после травления облегчает адсорбцию пузырьков кислорода.

Для удаления пузырьков газа с поверхности анода в последний период формовки устраивают несколько кратковременных выключений напряжения на ванне, оставляя на время перерыва аноды в горячем электролите.

Во время таких перерывов пузырьки газа, прижатые электрическим полем к поверхности анода, диффундируют в электролит, открывая заблокированные участки алюминия. При последующих включениях напряжения эти участки покрываются оксидным слоем.

Такая система перерывов в приложении напряжения при формовке позволяет получить более однородный и сплошной оксидный слой, что обеспечивает меньший ток утечки в готовых конденсаторах.

Когда сила тока снизилась до значений, определяемых указанными выше плотностями тока, напряжение выключается, и рамы с анодом извлекаются из ванны. Для устранения с поверхности анодов остатков солей, они споласкиваются в теплом 2—3% растворе борной кислоты.

Процесс формовки анодов может быть проведен и в непрерывном режиме, в котором достигается более равномерная загрузка источников напряжения.

При использовании этого способа формовки очищенные аноды подвешиваются на движущуюся бесконечную металлическую ленту, которая проносит аноды через ванну с электролитом. Лента и подвешенные к ней аноды соединяются с положительным полюсом, а стенки ванны — с отрицательным полюсом источника напряжения. Между анодами и стенками ванны поддерживается постоянная разность потенциалов, равная

напряжению формовки. Скорость движения ленты выбирается так, чтобы к моменту выхода анода из ванны он успел бы полностью заформоваться. Для обеспечения безопасной работы при таком методе формовки целесообразно заземлять положительный полюс источника напряжения, а ванну закрывать защитным кожухом.

Заформованные аноды после просушки вынимаются из рам и поступают на сборку.

При хранении заформованных анодов и обращении с ними необходимо соблюдать такие же меры предохранения их от

загрязнений, как для очищенных анодов перед формовкой.

Для конденсаторов с жидким электролитом применяются цилиндрические алюминиевые корпуса, имеющие в нижней части шейку, в которой крепится выводной стержень анода на резиновой пробке.

Крепление конденсатора на шасси аппаратуры осуществляется либо при помощи гайки, которая навинчивается на резьбу, имеющуюся на шейке корпуса, либо при помощи специального хомутика.

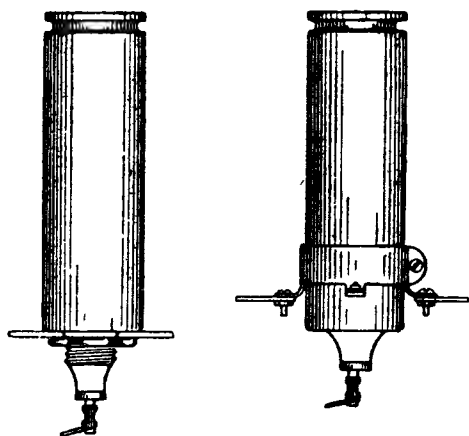


Рис. 54. Способы крепления электролитических конденсаторов с жидким электролитом

Схематическое устройство корпусов электролитических конденсаторов с жидким электролитом с креплением обоих типов представлено на рис. 54.

Электролитические конденсаторы включаются в цепи с пульсирующим напряжением, которое может быть аналитически представлено выражением:

$$U = U_0 + U_1 \sin \omega t, \quad (64)$$

где U_0 — напряжение постоянного тока и U_1 — амплитуда пульсации.

Заряд, связанный на обкладках конденсатора при таком напряжении, выразится:

$$Q = C (U_0 + U_1 \sin \omega t), \quad (65)$$

а сила переменного тока

$$I = \frac{dQ}{dt} = \omega C U_1 \cos \omega t, \quad (66)$$

где C —емкость анода.

Таким образом, в цепи конденсатора будет протекать переменный ток, который приведет с течением времени к формовке на катоде оксидного слоя.

Вследствие этого после более или менее длительной работы в цепи пульсирующего напряжения электролитический конденсатор будет представлять собой последовательное соединение двух емкостей, определяемых оксидными слоями на аноде и катоде.

Если обозначить емкость катода через C_1 , то результирующая емкость электролитического конденсатора выразится:

$$C_0 = \frac{CC_1}{C + C_1} = \frac{C}{1 + \frac{C}{C_1}}. \quad (67)$$

Уравнение (67) показывает, что уменьшение емкости конденсатора вследствие образования оксидного слоя на катоде будет тем меньше, чем меньше отношение $\frac{C}{C_1}$.

Уменьшение этого отношения может быть достигнуто увеличением емкости на катоде C_1 .

Емкость оксидного слоя на катоде $C_1 = \frac{S_1 \varepsilon}{4\pi\delta_1}$ определяется толщиной слоя δ_1 и площадью катода S_1 .

Поскольку толщина слоя δ_1 пропорциональна амплитуде пульсации U_1 , следует стремиться к увеличению площади катода S_1 .

Чем больше площадь катода S_1 , тем большее значение амплитуды пульсации приведет к одинаковому уменьшению емкости конденсатора с течением времени.

В конденсаторах с жидким электролитом, в которых площадь катода (внутренняя поверхность корпуса), как правило, мала по сравнению с площадью анода, увеличение поверхности катода особенно целесообразно.

Увеличение поверхности катода достигается протравливанием внутренних стенок корпуса в растворах соляной кислоты, подобных тем, которые применяются для травления анодной фольги.

Такое протравливание позволяет легко достигать 4—5-кратного увеличения поверхности катода.

Еще более эффективные результаты могут быть получены хромированием внутренних стенок корпуса. Хромовое покрытие полностью защищает катод от образования на нем оксидного слоя, так как хром не поддается анодному окислению.

При использовании хромированных корпусов амплитуда пульсации может быть резко увеличена, так как в том случае она определяется не допускаемым уменьшением емкости конденсатора при эксплуатации, а только количеством тепла,

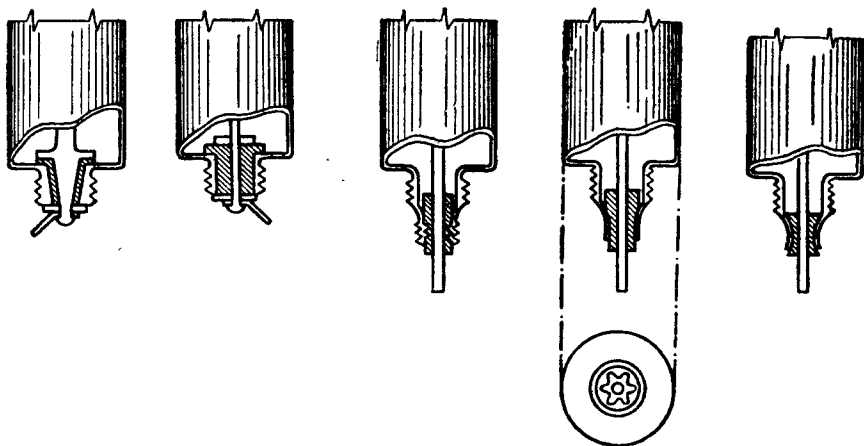


Рис. 55. Различные способы уплотнения резиновой пробки в шейке корпуса электролитического конденсатора с жидким электролитом

которое может быть рассеяно поверхностью корпуса без опасного перегрева электролита (см. шестую главу).

Перед сборкой алюминиевые корпуса и крышки подвергаются очистке от загрязнений.

Для очистки корпусов применяются два основных процесса: очистка в бензоле или четыреххлористом углероде с последующей отмывкой в проточной водопроводной воде и нескольких ваннах с теплой дистиллированной водой или протравливание в 3% растворе едкого натра при температуре $40-50^{\circ}\text{C}$ в течение 2—3 мин. с последующей отмывкой в проточной водопроводной воде и нескольких ваннах с теплой дистиллированной водой.

В обоих процессах отмывка в дистиллированной воде должна производиться при температуре не выше $+60^{\circ}\text{C}$, так как при более высокой температуре на поверхности корпуса начинаются процессы образования слоя гидрата окиси алюми-

ния, создающего добавочное сопротивление, резко повышающее тангенс угла потерь конденсатора.

После очистки корпуса по внутренней его стенке устанавливается тонкая перфорированная пластина из эбонита, которая предназначена для предупреждения случайного контакта анода с корпусом.

В целях получения хорошего контакта между электролитом и стенками корпуса, следует стремиться к тому, чтобы отношение площади отверстий в эбонитовой пластине к площади эбонита было возможно большим.

При установке в корпус эбонитовая пластина нагревается в горячей дистиллированной воде, после чего легко изгибается в цилиндр и размещается по внутренней стенке корпуса.

В подготовленный таким образом корпус вставляется анод, и выводной стержень пропускается в отверстие в шейке. Снаружи на выводной стержень надевается резиновая пробка, которая затем вдвигается в шейку корпуса.

Все операции по сборке рабочие должны производить в тонких резиновых перчатках.

Уплотнение резиновой трубки в шейке корпуса производится различными способами, схематически иллюстрированными на рис. 55.

После уплотнения резиновой пробки в шейке корпуса на выводном стержне укрепляется контактный лепесток, обеспечивающий пайку при монтаже конденсатора в схему.

Контактный лепесток обычно изготавливается из луженой стали.

Типичная конструкция контактного лепестка и способ его крепления на алюминиевом выводном стержне представлены на рис. 56.

В корпус с закрепленными анодами заливается рабочий электролит. Для заливки рабочего электролита корпуса устанавливаются в деревянные линейки с гнездами и подаются к дозирующему аппарату с рабочим электролитом. Перед заливкой рабочим электролитом корпуса с анодами споласкиваются слабым раствором борной кислоты или рабочим электролитом.

Количество рабочего электролита, заливаемого в корпус, должно быть выбрано так, чтобы при вертикальном положении конденсатора уровень электролита был выше торца анода на 8—12 мм. Между поверхностью электролита и крышкой конденсатора должен оставаться промежуток, заполненный воздухом, высотой 20—25 мм.



Рис. 56. Крепление контактного лепестка на выводном стержне

§ 12. Приготовление рабочих электролитов

К рабочим электролитам для электролитических конденсаторов с жидким электролитом предъявляются следующие требования:

1. Состав рабочего электролита следует выбрать так, чтобы при длительной эксплуатации или длительном хранении не было разрушений или изменений элементов конденсатора, находящихся в контакте с рабочим электролитом.

В особенности существенно, чтобы рабочий электролит не только не разрушал и не растворял оксидный слой на аноде, но и обеспечивал подформовку алюминия при появлении трещин или просветов в оксидном слое.

2. Концентрация ионов в рабочем электролите должна быть такой, чтобы напряжение искрения во всем интервале рабочих температур оставалось выше номинального рабочего напряжения.

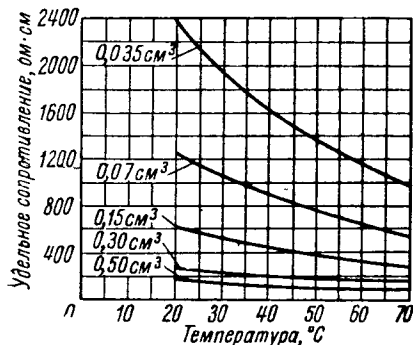


Рис. 57. Температурная зависимость удельного сопротивления 5% раствора борной кислоты с различными добавками аммиака

3. Поскольку слой рабочего электролита представляет собой последовательное сопротивление в конденсаторе, его удельное сопротивление должно быть возможно более низким.

Первому требованию хорошо удовлетворяют растворы борной кислоты в дистиллированной воде.

Так как конденсаторы с жидким электролитом предназначены главным образом для работы при комнатной температуре, концентрация борной кислоты должна быть такой, чтобы она при этой температуре не выпадала из раствора. Соответственно этому в рабочие электролиты вводят не более 5 г борной кислоты на 100 см³ дистиллированной воды.

Для повышения электропроводности рабочих электролитов к растворам борной кислоты могут быть добавлены небольшие количества буры, боратов аммония или аммиака.

Поскольку корпуса конденсаторов изготавливаются из алюминия, а при электролизе в растворах, содержащих буру, у катода образуется NaOH, разрушающий алюминий, предпочтение следует отдавать электролитам с добавкой боратов аммония или аммиака.

Влияние добавок аммиака в 5% раствор борной кислоты на удельное объемное сопротивление раствора представлено на рис. 57, на котором приведены температурные зависимости удельного сопротивления таких растворов с различными добавками 28% раствора аммиака на 100 см³ раствора.

Как видно из этого рисунка, очень небольшие добавки аммиака позволяют сильно уменьшить и абсолютную величину сопротивления раствора и его температурную зависимость.

Однако прибавление в рабочий электролит щелочных компонентов должно ограничиваться количествами, при которых раствор еще остается слабо-кислым ($\text{pH} < 6,5$), так как при щелочной реакции рабочие электролиты заметно растворяют оксидный слой на аноде, что сказывается в быстром возрастании токов утечки при хранении конденсаторов.

Помимо этого, количество щелочных добавок ограничивается также необходимостью удовлетворить требованию п. 3, т. е. сохранить напряжение искрения выше рабочего напряжения конденсатора.

На кривой рис. 58 представлена зависимость напряжения искрения на анодах, заформованных при 525 в, при испытании их в 5% растворах борной кислоты с добавками 28% раствора аммиака, от количества аммиака, добавляемого на 100 см³ раствора.

По этой кривой можно установить предельно допускаемые добавки щелочных компонентов в рабочих электролитах для конденсаторов на различные рабочие напряжения.

Составы рабочих электролитов, удовлетворяющие рассмотренным требованиям и применяемые в производстве конденсаторов с жидким электролитом, сопоставлены в табл. 34.

В регулирующих электролитических конденсаторах с жидким электролитом, к которым предъявляют требование резкого возрастания тока утечки при напряжении, превосходящем на 10–20 в номинальное рабочее напряжение (см. рис. 20), применяются специальные рабочие электролиты.

Так как регулирующий конденсатор предназначен выполнять свои функции в течение длительного времени эксплуата-

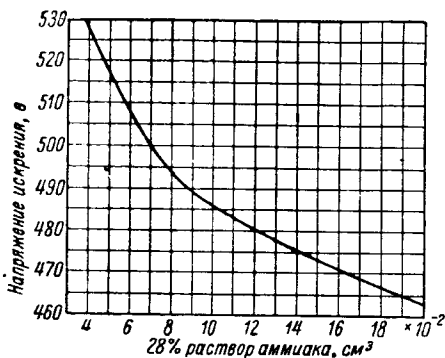


Рис. 58. Зависимость напряжения искрения анодов, формованных при 525 в, от содержания аммиака в рабочем электролите

ции, напряжение регулирования не должно возрастать и после очень большого числа включений.

Таблица 34

**Составы рабочих электролитов электролитических конденсаторов
с жидким электролитом**

Рабочее напряжение, в	Состав рабочего электролита			
	Дистиллированная вода, см ³	Борная кислота, г	Пентаборат аммония, г	Аммиак, 28% раствор, см ³
До 400	100	5	2,4	0
» 400	100	5	0	0,2
400—450	100	5	0,84	0
400—450	100	5	0	0,15
450—500	100	5	0,34	0
450—500	100	5	0	0,05
500—600	100	5	0,12	0

Для приемников широкого применения в фильтре выпрямителя обычно используется регулирующий конденсатор емкостью 15—20 мкф на рабочее напряжение 300 в. Такой конденсатор удовлетворительно защищает анодную цепь от перенапряжений при включении, если ток в нем возрастает до 60—70 ма при напряжении не выше 360 в.

Исследование Л. Н. Закгейма и Г. Д. Николаевой [Л. 23] показало, что наиболее высокую стабильность напряжения регулирования имеют конденсаторы с гладкими анодами при следующих составах рабочего электролита:

а) 2% борной кислоты, 9% пентабората аммония и 89% дистиллированной воды,

б) 11% пентабората аммония и 89% дистиллированной воды.

Такие конденсаторы сохраняют напряжение регулирования ниже 360 в после испытания под рабочим напряжением при +60°С в течение 1000 час. и после 1000 кратковременных включений на напряжение регулирования.

Конденсаторы с травленными анодами, а также и конденсаторы с гладкими анодами, но с рабочими электролитами, содержащими меньшее количество пентабората аммония, после таких испытаний резко повышают напряжение регулирования.

Электролитические конденсаторы, в которых в качестве рабочих электролитов использованы водные растворы, сохраняют удовлетворительные характеристики при температурах выше 0°С. При температурах ниже 0°С рабочие электролиты замерзают, и сопротивление их возрастает до таких высоких значений, что конденсаторы теряют емкость.

Следует указать, что при последующем нагревании характеристики конденсаторов восстанавливаются, вследствие чего они без повреждений выдерживают транспортирование и хранение при низких температурах.

В целях расширения интервала рабочих температур конденсаторов с жидким электролитом в сторону низких температур, в состав рабочего электролита вводят этиленгликоль.

При замене этиленгликолем 20—30% воды, входящей в состав рабочего электролита, для конденсаторов с жидким электролитом на рабочее напряжение 400—500 в удастся понизить допустимую температуру эксплуатации до -30°C . Однако вследствие резкого возрастания удельного сопротивления таких рабочих электролитов при понижении температуры и относительно большой эффективной толщины слоя рабочего электролита, последовательная емкость конденсаторов при этом значении температуры убывает до 50%, а тангенс угла потерь при 50 гц имеет значения выше единицы.

Вследствие этого конденсаторы с жидкими этиленгликолевыми электролитами не смогли конкурировать с морозостойкими сухими электролитическими конденсаторами и не получили распространения.

Приготовление рабочих электролитов осуществляется растворением точно отвешенных компонентов электролита в дистиллированной воде, в чистой алюминиевой, эмалированной или стеклянной посуде при небольшом подогреве.

Все входящие в состав рабочего электролита вещества, в том числе и дистиллированная вода, должны быть тщательно проверены на содержание вредных примесей. Готовый электролит проверяется на присутствие ионов хлора и допускается к применению, если содержание хлоридов не превышает 0,0001%.

§ 13. Уплотнение конденсаторов и вторичная формовка

Электролитический конденсатор с жидким электролитом должен быть уплотнен так, чтобы при хранении, транспортировании и эксплуатации электролит не вытекал и не просачивался из корпуса.

Однако полная герметизация корпуса конденсатора опасна, так как при эксплуатации ток, протекающий через электролит, приводит к выделению газов, скопление которых может с течением времени повысить давление внутри корпуса до опасных значений.

Попытаемся оценить зависимость давления в корпусе конденсатора от времени пребывания его под напряжением и выяснить, от каких факторов это давление зависит.

Положим, что при прохождении тока через электролит у катода выделяется водород, а на границе между электролитом и оксидным слоем — кислород, в соответствии с первым законом Фарадея.

Количества выделившихся газов может быть вычислены по формулам:

$$\left. \begin{aligned} m_n &= \mathcal{A}_n It, \\ m_o &= \mathcal{A}_o It, \end{aligned} \right\} \quad (68)$$

где

m_n и m_o — количества водорода и кислорода в г;

\mathcal{A}_n и \mathcal{A}_o — электрохимические эквиваленты водорода и кислорода,

I — сила тока в а и

t — время в сек.

В результате прохождения тока I в течение времени t в свободном объеме корпуса, который мы обозначим через \mathfrak{B} , соберется $m_n + m_o$ граммов гремучего газа. Давление, которое разовьется в корпусе, может быть вычислено по формуле Клапейрона:

$$P = \frac{(m_n + m_o) RT}{\mathfrak{B} \mu}. \quad (69)$$

В этом уравнении

R — универсальная газовая постоянная;

T — абсолютная температура и

μ — молекулярный вес гремучего газа.

Подставляя в уравнение (69) значения m_n и m_o , найдем:

$$P = \frac{(\mathcal{A}_n + \mathcal{A}_o) I R T t}{\mathfrak{B} \mu}. \quad (70)$$

Электрохимический эквивалент водорода $\mathcal{A}_n = 0,0104 \cdot 10^{-3}$ г/к, электрохимический эквивалент кислорода $\mathcal{A}_o = 0,083 \cdot 10^{-3}$ г/к, молекулярный вес гремучего газа $\mu = 18$. Подставляя эти величины, а также значение универсальной газовой постоянной $R = 8,3 \cdot 10^7$ э/мол·град в уравнение (70), получим:

$$P = 4,19 \cdot 10^2 \frac{I t T}{\mathfrak{B}} [\text{дин/см}^2], \quad (71)$$

причем в этом уравнении сила тока должна быть выражена в а, время — в сек., температура — в градусах Кельвина и объем — в см³.

Подсчет по этому уравнению показывает, что, если при температуре $+60^\circ\text{C}$ ток утечки в конденсаторе будет иметь значение 1 ма, то после 200 час. работы в таких условиях

давление внутри корпуса конденсатора будет иметь величину около 7 кг/см^2 (в принято равным 18 см^3).

Таким образом, через промежутки времени, значительно меньшие, чем нормальный срок службы электролитического конденсатора, внутри корпуса развиваются давления, которые могут привести к его разрушению.

Для предупреждения взрывов конденсаторов с жидким электролитом и преждевременного выхода их из строя необходимо устраивать в корпусах этих конденсаторов клапаны, обеспечивающие выход газов и выравнивание избыточного давления.

Поскольку конденсаторы с жидким электролитом допускают нормальную эксплуатацию только в таком положении, в котором анод целиком погружен в электролит, они монтируются в схемах в вертикальном положении, анодным выводом вниз. Вследствие этого целесообразно устраивать клапан в верхней крышке корпуса конденсатора.

К клапану предъявляются следующие требования: при транспортировании и хранении он не должен допускать вытекания и испарения электролита; в условиях эксплуатации при повышении давления внутри корпуса он должен выпускать избыточный газ.

Этим требованиям достаточно хорошо удовлетворяют клапаны, устроенные в виде отверстия в крышке корпуса, затянутого резиновой мембраной, имеющей один или несколько проколов тонкой иглой.

Типичные конструкции крышек с клапанами и способов уплотнения ими корпусов представлены на рис. 59.

Операции, которые производятся после формовки анодов, а именно отмывка, разборка рам, установка и крепление анодов в корпусах и заполнение рабочим электролитом приводят к некоторым повреждениям оксидного слоя на аноде.

При включении собранного конденсатора на рабочее напряжение ток утечки сначала значительно превосходит ток, протекавший через оксидный слой в конце формовки, и лишь постепенно спадает до нормальных значений.

Для восстановления повреждений в оксидном слое в условиях, при которых исключена возможность перегрева конденсаторов большими токами, они подвергаются (после заливки

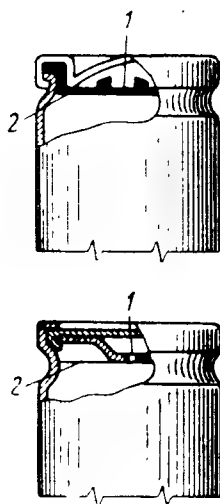


Рис. 59. Устройство крышек с клапанами в электролитических конденсаторах с жидким электролитом
1 — отверстие; 2 — резиновая мембрана

рабочим электролитом и уплотнения) специальной операции, носящей название вторичной формовки.

Вторичная формовка состоит в том, что конденсаторы включаются на напряжение постоянного тока, которое медленно поднимается до значения, превосходящего номинальное рабочее напряжение на 5—10%, и выдерживаются при этом напряжении в течение времени, достаточного для того, чтобы сила тока в конденсаторах упала до заданных малых значений.

При подъеме напряжения контролируют силу тока в конденсаторах и ограничивают ее величиной, при которой не происходит сколько-нибудь заметного их разогрева.

Наиболее рациональным способом вторичной формовки является включение ряда конденсаторов, каждый из которых соединен последовательно с сопротивлением, под напряжение, несколько превосходящее номинальное рабочее, и в выдержке их в такой схеме в течение определенного времени.

Величина сопротивления, включаемого последовательно с каждым конденсатором, выбирается так, чтобы в первые минуты после включения, когда сопротивление конденсатора еще очень мало, сила тока через конденсатор ограничивалась бы таким значением, при котором еще не возникает заметного разогрева. Напряжение, накладываемое при вторичной формовке, устанавливается так, чтобы к концу формовки распределение напряжения между конденсатором и сопротивлением обеспечивало на конденсаторе напряжение, на 5—10% превышающее номинальное рабочее.

Так, например, если вторичной формовке подвергаются конденсаторы на рабочее напряжение 450 в, допускаемая наибольшая сила тока, при которой не возникает разогрева, равна 10 ма, а к концу формовки сила тока утечки должна быть порядка 1 ма; в этом случае напряжение, накладываемое на схему, и величина последовательного сопротивления для каждого конденсатора определяются из уравнений:

$$U = 495 \cdot 10^{-3} R;$$

$$\frac{U}{R} = 10 \cdot 10^{-3}.$$

Решение этих уравнений дает:

$$U = 550 \text{ в} \text{ и } R = 55\,000 \text{ ом}.$$

Поскольку в первые минуты после включения и при коротких замыканиях в конденсаторе все приложенное напряжение на-

кладывается на сопротивление, мощность его устанавливается по формуле:

$$W = \frac{U^2}{R}.$$

Для гарантированной работы схемы в рассмотренном примере сопротивления должны иметь мощность рассеяния около 6 *вт*.

В производственных условиях вторичная формовка ведется на стендах, представляющих собой шкафы с полками, на которых расположены зажимы, обеспечивающие быструю установку конденсаторов и надежный электрический контакт выводов. Последовательно с каждым положительным зажимом приключено сопротивление, ограничивающее силу тока. После установки конденсаторов шкафы закрываются ограждением с блокировкой, и на них подается напряжение.

В зависимости от величины емкости и рабочего напряжения конденсаторов вторичная формовка продолжается от 4 до 15 час. После вторичной формовки проверяется ток утечки конденсаторов.

Конденсаторы считаются удовлетворительными, если через 1 мин. после включения под рабочее напряжение ток утечки не превосходит значения, вычисленного по формуле:

$$I = 0,25 \cdot C \cdot U \cdot 10^{-3} \text{ [ма]},$$

где C — емкость и U — рабочее напряжение.

Конденсаторы, в которых токи утечки после вторичной формовки превышают значения, вычисленные по этой формуле, подвергаются повторной формовке.

Глава десятая

СУХИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

§ 14. Подформовка и первичная формовка анодной фольги

Как было установлено в первой части книги, сплошной диэлектрический слой окиси алюминия может быть создан на поверхности алюминиевой фольги формовкой в ряде электролитов, не растворяющих алюминия и оксидного слоя.

Во многих случаях производства сухих электролитических конденсаторов оказывается целесообразным до формовки анодных пластин покрывать их слоем пористой гидроокиси алюминия толщиной в несколько микрон.

Наличие на поверхности анодной пластины пористого слоя гидроокиси не затрудняет последующей формовки. Повидимому, при электролизе формовочный электролит, проникая сквозь поры слоя гидроокиси алюминия, достигает поверхности металла и формирует на нем тонкий диэлектрический слой окиси алюминия.

Таким образом, диэлектрический слой окиси алюминия оказывается покрытым сверху пористым слоем гидроокиси, который осуществляет функции механической защиты и предохраняет диэлектрический слой окиси алюминия в готовом конденсаторе от растворения в рабочем электролите при складском хранении.

Как показали испытания, сухие электролитические конденсаторы, имеющие на поверхности анода слой пористой гидроокиси алюминия, отличаются меньшими токами утечки, в особенности при повышенных температурах, и значительно более медленным возрастанием токов утечки при длительном хранении.

Операция нанесения на поверхность алюминиевой фольги пористого слоя гидроокиси алюминия носит название подформовки фольги.

Подформовка фольги осуществляется анодным окислением ее в ваннах с раствором серной кислоты, содержащим около 125 г серной кислоты с удельным весом 1,84 в одном литре раствора. Окисление алюминия ведется при температуре 23—27° С.

Для получения достаточно пористого слоя гидроокиси алюминия толщиной 2,5—3 *мкм* операция подформовки должна вестись при плотности тока 15 *ма/см²* в течение 2 мин. для гладкой фольги и в течение 4—5 мин. для травленной фольги.

Обычно в производстве сухих электролитических конденсаторов подформовка фольги выполняется в динамических машинах, в которых окисление производится при непрерывном протягивании фольги через ванну с раствором серной кислоты при постоянном значении напряжения, приложенного к ванне, и постоянной величине силы тока, проходящего через ванну.

Схематическое устройство динамической машины для подформовки фольги представлено на рис. 60.

Ванна, изготовленная из свинца, заполнена раствором серной кислоты. Для отвода выделяющегося при подформовке тепла эта ванна снабжена змеевиком, по которому можно пропускать холодную воду.

Фольга пропущена через систему вращающихся валков, укрепленных в рамах.

Положительный полюс источника питания при помощи ряда латунных контактных валков присоединен к фольге, отрица-

тельный полюс присоединяется к стенкам ванны и дополнительным катодам, как показано на рис. 60.

Подформовка ведется при указанной выше плотности тока. Для питания ванны могут быть использованы машины постоянного тока или твердые выпрямители с напряжением на выходе 12—20 в.

При длине фольги под электролитом, равной 3 м, и скорости прохождения фольги через ванну, равной 1,5 м/мин, сила тока на каждый сантиметр ширины гладкой фольги составляет 9 а.

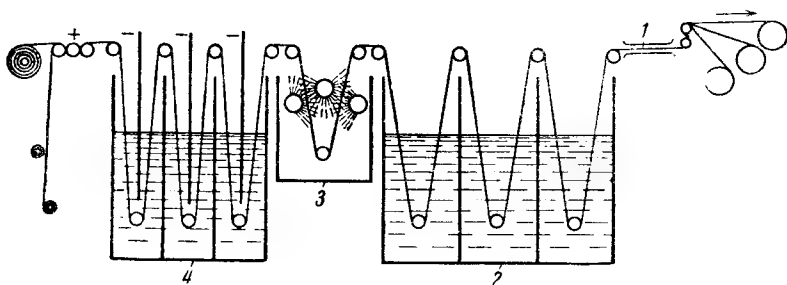


Рис. 60. Схематическое устройство ванны для подформовки алюминиевой фольги в серной кислоте

1—нагреватель для сушилки; 2—бак с дистиллированной водой; 3—промывка водопроводной водой; 4—бак с серной кислотой

По выходе из ванны с серной кислотой фольга поступает в бак под души водопроводной воды и затем в ванну с тремя отсеками, заполненную проточной дистиллированной водой, нагретой до 60—70°С.

Отмытая оксидированная фольга проходит сушильную печь и наматывается в рулоны на шпинделях приемной стойки.

Контроль за составом ванны с серной кислотой осуществляется аналитически. При необходимости концентрация электролита в ванне корректируется добавлением серной кислоты или дистиллированной воды.

По мере работы ванна загрязняется коллоидным сернокислым алюминием. Когда содержание сернокислого алюминия в электролите достигает 80 г/л, раствор в ванне заменяется свежим электролитом.

Операция подформовки может применяться для фольги, предназначенной для конденсаторов на все рабочие напряжения выше 12 в.

Особенно существенна подформовка фольги для конденсаторов на рабочие напряжения 300 в и выше.

Следует указать, что подформовка фольги приводит к уменьшению на 15–20% емкости на единицу поверхности по сравнению с фольгой, не подвергавшейся подформовке, что должно учитываться при нормировании анодной фольги для конденсаторов различных номиналов.

При первичной формовке на поверхности анодной фольги должен быть создан сплошной диэлектрический оксидный слой, толщина которого определяется рабочим напряжением конденсатора.

Первичная формовка оксидного слоя может быть выполнена в стационарных ваннах. В этом случае процедура формовки мало чем отличается от формовки анодов электролитических конденсаторов с жидким электролитом.

При таком методе формовки куски анодной фольги натягиваются на раму, имеющую каркас из изоляционного материала. Рама устанавливается в ванну, заполненную соответствующим электролитом, и фольга присоединяется к положительному, а ванна к отрицательному полюсу источника напряжения. В первый период формовки в ванне поддерживается возможно более высокая постоянная плотность тока, а напряжение на ванне поднимается до тех пор, пока не будет достигнуто заданное напряжение формовки. Во второй период формовки напряжение на ванне поддерживается постоянным, а сила тока в ванне убывает. Фольга выдерживается в ванне до тех пор, пока плотность тока уменьшится до значений $0,3\text{--}0,5\text{ ма/см}^2$ для гладкой фольги или $1\text{--}1,5\text{ ма/см}^2$ для травленной фольги, после чего формовка считается законченной.

Метод формовки в стационарных ваннах имеет ряд существенных недостатков. Наиболее важными из них являются малая производительность и невозможность равномерной загрузки источников питания в связи с быстрым уменьшением силы тока со временем в первый период формовки.

Ограниченная мощность источников питания не позволяет поддерживать в первый период достаточно высокую плотность тока, что приводит к довольно малой производительности стационарных ванн.

Помимо этого, необходимость натягивать фольгу на рамы перед формовкой и после формовки наматывать ее в рулоны ручным способом увеличивает опасность загрязнений и часто приводит к коррозии анодов.

Вследствие этих недостатков метод формовки в стационарных ваннах в массовом производстве электролитических конденсаторов применяется очень редко.

Другой метод, лишенный недостатков формовки в стационарных ваннах, получивший широкое распространение в производстве сухих электролитических конденсаторов в связи

с резким увеличением масштабов производства, заключается в протягивании фольги через одну или несколько ванн с электролитом при постоянной скорости прохождения фольги и постоянном значении напряжения, приложенного в течение всего времени формовки между фольгой и ваннами.

Этот метод формовки получил название динамической формовки. При динамической формовке рулоны фольги, прошедшей очистку или травление и подформовку в серной

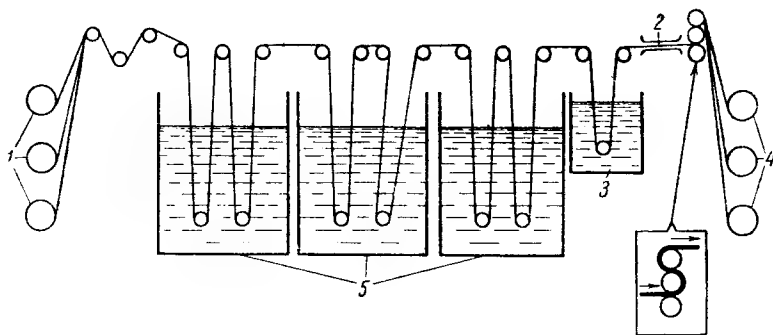


Рис. 61. Схематическое устройство машины динамической формовки фольги

1 - рулоны неформованной фольги; 2 - сушилка ленты электрообогревом; 3 - бак для промывки; 4 - намотка формованной фольги; 5 - ванны с формовочными электролитами

кислоте, устанавливаются на неподвижных осях стойки, расположенной по одну сторону ванны. Концы фольги от каждого рулона протягиваются через систему вращающихся валиков, укрепленных в ванне на специальных рамах. При входе в ванну фольга пропускается по латунному валику, соединенному с положительным полюсом источника напряжения; отрицательный полюс источника присоединен к стенкам ванны и дополнительным катодам. При выходе из формовочной ванны фольга проходит через ванночку со слабым раствором борной кислоты, в которой отмывается от солей, выкристаллизовавшихся на поверхности фольги, и затем через сушильную печь, после чего поступает в покрытые резиной тянущие валики и наматывается в рулоны на шкивах приемной стойки. Схематическое устройство машины для динамической формовки представлено на рис. 61.

Ванна для формовки и дополнительные катоды изготавливаются из алюминия или дюралюминия. Для поддержания температуры электролита в ванне на необходимом уровне ванна

снабжается регулируемым паровым или электрическим обогревом.

Вращающиеся валики в ванне должны быть покрыты изоляционным материалом. Обычно они обтягиваются гильзой из гетинакса или текстолита.

В целях обеспечения безопасности персонала, обслуживающего ванну, положительный полюс источника питания и анодная фольга присоединяются к земле, а ванна помещается в защитный кожух.

Как видно из схемы динамического процесса формовки, при этом методе обеспечивается непрерывная обработка алюминиевой ленты неограниченной длины. Однородность формируемого оксидного слоя легко достигается поддержанием постоянной скорости движения фольги и постоянного напряжения на ванне. Отсутствие ручных операций при загрузке и разгрузке ванны позволяет предупредить загрязнения фольги до и после формовки.

Преимущества динамического метода в использовании источников напряжения и производительности могут быть показаны на примере простого расчета.

Уменьшение плотности тока на аноде со временем при формовке приближенно может быть выражено экспоненциальной зависимостью:

$$j = j_0 (e^{-bt} + a). \quad (72)$$

В этой формуле j_0 — начальная плотность тока и a — величина, показывающая, какую часть составляет плотность тока от начального значения после достаточно длительной формовки.

Коэффициент b , как показали измерения Л. Н. Закгейма и Г. Д. Николаевой [Л. 1], для обычных формовочных электролитов имеет величину порядка 0,3.

За время t секунд точка на поверхности фольги при динамической формовке перемещается в электролите на расстояние $x = vt$, где v — скорость движения фольги в ванне.

Заменяя в уравнении (72) t на $\frac{x}{v}$, получим:

$$j = j_0 \left(e^{-b \frac{x}{v}} + a \right).$$

Для силы тока через элемент поверхности фольги $dS = 2pdx$, где p — ширина фольги, проходящей через ванну, получим:

$$dI = jds = 2j_0 p \left(e^{-b \frac{x}{v}} + a \right) dx.$$

Интегрируя это выражение по всей длине фольги, находящейся под электролитом в ванне, найдем для силы тока, проходящего через ванну:

$$I = \int_0^l 2j_0 p \left(e^{-b \frac{x}{v}} + a \right) dx = 2j_0 p \left\{ \frac{v}{b} \left(1 - e^{-b \frac{l}{v}} \right) + al \right\}, \quad (73)$$

где l — длина фольги в ванне под поверхностью электролита.

Из уравнения (73) находим для начальной плотности тока:

$$j_0 = \frac{I}{2p \left\{ \frac{v}{b} \left(1 - e^{-b \frac{l}{v}} \right) + al \right\}}. \quad (74)$$

Уравнение (74) позволяет подсчитать значение начальной плотности тока, которая может быть достигнута при динамической формовке фольги.

В производстве электролитических конденсаторов для питания формовочных ванн обычно используются источники постоянного напряжения при силе тока $I = 60$ а. При формовке конденсаторов на рабочее напряжение 400–450 в скорость движения фольги составляет приблизительно 0,20 см/сек при длине фольги в ванне $l = 800$ см и ширине фольги $p = 25$ см. Величина a в указанных условиях для фольги с содержанием 99,95% алюминия равна приблизительно 0,01.

Воспользовавшись приведенными значениями и приняв $b = 0,3$, для начальной плотности тока получим:

$$j_0 \approx 140 \text{ ма/см}^2.$$

Для того чтобы при формовке в стационарной ванне получить равные условия по начальной плотности тока при такой же поверхности фольги, какая в приведенном примере помещается в ванне для динамической формовки, пришлось бы иметь источник напряжения, который давал бы в первый момент ток силой:

$$I = 2 \cdot 25 \cdot 800 \cdot 0,140 = 5600 \text{ а.}$$

Не говоря о том, что введение тока такой силы в ванну небольших размеров представляет громадные трудности, применение источников питания столь большой мощности чрезвычайно сильно повышает стоимость оборудования, а использование их вряд ли может быть рационально организовано, так как вследствие быстрого спадания тока источник через несколько минут после включения работает весь остальной длительный период формовки практически на холостом ходу.

Из приведенного расчета видно, что такая же эффективность формовки в непрерывном процессе достигается при использовании источника питания, дающего ток силой 60 а, причем источник электроэнергии равномерно загружен в течение всего времени формовки.

Вследствие этого формовка в стационарных ваннах в производстве сухих электролитических конденсаторов применяется в настоящее время только как вспомогательное средство для формовки образцов травленной фольги с целью определения увеличения поверхности, для формовки небольших отрезков фольги при изготовлении случайных малых партий конденсаторов и т. п.

Основным же методом производственной формовки фольги является динамическая формовка.

При выборе концентрации и состава электролитов для первичной формовки к ним предъявляются три основных требования:

1. Электролит должен иметь слабокислую реакцию ($\text{pH} < 6,5$); химический состав электролита должен обеспечивать быстрое образование окиси алюминия при формовке.

2. Напряжение искрения в электролите должно быть выше напряжения формовки.

3. Электропроводность электролита должна быть возможно большей.

Для формовки фольги при напряжениях ниже 200 в второе требование легко удовлетворяется в очень многих электролитах, так как напряжение искрения алюминия лежит всегда выше 200 в. В этом случае целесообразно применять концентрированные водные растворы слабых кислот, в которые в целях повышения электропроводности введены значительные добавки щелочных солей этих кислот или аммиака. Количество щелочных добавок необходимо, однако, ограничивать требованием сохранения слабокислой реакции электролита, так как в щелочных электролитах увеличивается растворимость алюминия и оксидных слоев на алюминии.

При выборе электролитов для формовки при более высоких напряжениях (до 600 в и выше) в первую очередь следует обеспечить достаточно высокое напряжение искрения. В этих случаях применяются также растворы слабых кислот иногда с добавками щелочных солей, но концентрации как самих кислот, так и в особенности щелочных добавок сильно понижаются.

Для формовки при напряжениях до 100 - 150 в могут с успехом применяться растворы лимонной кислоты и буры, содержащие 25 г лимонной кислоты и 50 г буры в 1 л дистиллированной воды, и децинормальный раствор углекислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Для формовки при напряжениях до 600 в положительные результаты могут быть получены в водном растворе лимонной кислоты, молибдата аммония и аммиака (на 100 л воды 2 г лимонной кислоты, 2 г молибдата аммония и 10 см³ 23% раствора аммиака [Л. 2]).

Наиболее широко в производстве сухих электролитических конденсаторов для формовки при всех напряжениях применяются растворы борной кислоты с добавками буры, боратов аммония или аммиака. В этих электролитах изменение напряжения искрения и электропроводности при изменении напряжения формовки достигается варьированием концентрации борной кислоты и щелочных добавок.

В табл. 35 приведены составы формовочных электролитов на основе борной кислоты и буры для формовки при различных напряжениях.

Таблица 35

**Составы формовочных электролитов на основе борной кислоты и буры
для формовки при разных напряжениях**

Напряжение формовки, в	Состав формовочных электролитов		
	Дистиллированная вода, см ³	Борная кислота, г	Бура, г
До 550	1000	100	0,50
Выше 550 до 650	1000	50	0,25
» 650 » 800	1000	30	0,05

Так же как и при формовке анодов электролитических конденсаторов с жидким электролитом, температура электролита в ванне поддерживается в пределах 95–100°С.

Испарение воды из ванны пополняется непрерывным притоком свежей дистиллированной воды, регулируемым так, чтобы уровень раствора в ванне оставался постоянным.

Контроль за составом ванн, так же как и в ваннах для формовки анодов электролитических конденсаторов с жидким электролитом, производится один раз в смену, причем содержание борной кислоты определяется аналитически, а содержание щелочных компонентов — по электропроводности раствора. По результатам этих определений в ванны добавляются израсходованные вещества.

Не реже одного раза в смену контролируется содержание хлора в электролите и, если количество хлоридов в ванне превышает 0,0002%, раствор выпускается из ванны, ванна очищается и заполняется свежим раствором.

При непрерывной работе ванны довольно быстро загрязняются гидратом окиси алюминия. Появление в электролите большого количества гидрата окиси алюминия затрудняет формовку, вследствие чего рекомендуется не реже чем один раз в 10 дней очищать раствор от коллоидной взвеси $Al(OH)_3$. Для очистки раствора может быть использован фильтрпресс с бумажными фильтрами, заполненными порошком активированного угля.

Не реже одного раза в месяц ванны должны освобождаться от раствора, тщательно очищаться и заполняться свежим раствором.

Скорость прохождения фольги через ванну или время пребывания каждого элемента поверхности фольги в ванне, а также напряжение формовки устанавливаются в соответствии со степенью травления фольги и рабочим напряжением конденсаторов, для которых предназначена формуемая фольга.

В табл. 36 приведены ориентировочные данные, характеризующие условия формовки фольги в динамической машине с длиной фольги под поверхностью электролита, равной 780 см.

Таблица 36

Напряжение формовки и продолжительность формовки фольги в динамических машинах для конденсаторов на различные рабочие напряжения

Рабочее напряжение конденсатора, в	Напряжение формовки, в	Гладкая и слаботравленная фольга		Травленная фольга	
		Скорость движения фольги, м час	Продолжитель- ность форм- овки эле- мента фольги, мин.	Скорость движения фольги, м час	Продолжитель- ность форм- овки эле- мента фольги, мин.
8	10	15,7	30	12	40
12	16	15,7	30	12	40
20	30	12,0	40	10,3	45
30	40	12,0	40	10,3	45
50	60	12,0	40	10,3	45
150	185	10,3	45	8,7	54
300	350	8,7	54	7,2	60
400	475	7,2	60	4,3	90
450	550	7,2	60	4,3	90

Производительность машины для динамической формовки фольги может быть повышена путем разделения формовочной ванны на две или несколько изолированных ванн, в которых напряжение между фольгой и стенками ванны повышается ступенями.

При такой системе формовки фольги в первой по ходу движения ванне она формуется при напряжении более низком, чем окончательное напряжение формовки, во второй ванне — при несколько более высоком напряжении и т. д. и, наконец, в последней ванне проходит формовку при установленном напряжении формовки.

При ступенчатой формовке ванны должны получать напряжение от независимых источников питания с общим положи-

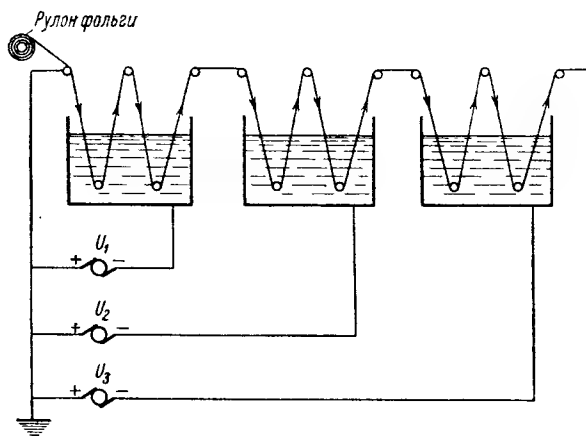


Рис. 62. Схема включения ванн для ступенчатой формовки фольги

тельным полюсом, соединенным с формируемой фольгой, и отрицательными полюсами, присоединенными к каждой ванне.

Схема включения ванн для ступенчатой формовки представлена на рис. 62.

Для создания безопасных условий работы на динамической машине общий положительный полюс всех источников питания и формируемая фольга присоединяются к земле, а ванны помещаются в защитные кожухи. Поскольку между стенками отдельных ванн существует разность потенциалов, они должны быть электрически изолированы друг от друга.

Ступенчатая формовка представляет значительные преимущества для формовки фольги при повышенных напряжениях.

Поскольку формовочные электролиты для предупреждения искрения при таких напряжениях должны быть сильно разбавлены, их удельное объемное сопротивление весьма высоко.

Высокое сопротивление электролитов не позволяет при обычной динамической формовке создать значительные плотности тока в ванне, вследствие чего продолжительность формовки увеличивается.

Ступенчатая формовка устраняет необходимость откладывать оксидный слой в разбавленных электролитах в течение всего времени формовки. На первых ваннах, напряжение на которых относительно мало, формовка может вестись в концентрированных электролитах при больших плотностях тока. В этих ваннах откладывается оксидный слой, соответствующий по толщине приложенному к ним напряжению, с большой скоростью, и только окончательная достройка оксидного слоя в последней ванне происходит в сильно разбавленном электролите.

Помимо этого, при ступенчатой формовке отложение оксидного слоя может быть ускорено еще и другим путем. Дело в том, что при заданном напряжении формовки, соответствующий по толщине этому напряжению равновесный оксидный слой откладывается через некоторое конечное время. Если вести формовку при более высоком напряжении, то оксидный слой такой же толщины может быть получен через более короткое время, до того как он достигнет равновесной толщины, соответствующей этому более высокому напряжению формовки.

Таким образом, повышая напряжение формовки на последней ванне машины до значений, превосходящих напряжение формовки в обычной динамической машине, и правильно выбирая длину пути фольги в этой последней ванне при заданной скорости прохождения фольги через машину, можно заметно повысить производительность машины.

Обычно ступенчатая формовка применяется при формовке фольги для конденсаторов на рабочие напряжения выше 300 в.

Для иллюстрации преимуществ ступенчатой формовки в табл. 37 приведены данные о режимах формовки на трехступенчатой машине, построенной из трех одинаковых ванн с общей длиной фольги под электролитом, равной 7,8 м.

Таблица 37

Режим формовки фольги для конденсаторов на разные рабочие напряжения на трехступенчатой машине

Рабочее напряжение, в	Скорость прохождения фольги, м/час		Напряжение на ваннах, в		
	Гладкая и слаботравле- ная фольга	Травленая фольга	Первая ванна	Вторая ванна	Третья ванна
300	35	25	275	400	450
400	25	16	350	500	600
450	20	12	400	600	650
500	18	10	400	650	750
600	12	7	500	650	800

Составы формовочных электролитов в ваннах машины должны быть выбраны в соответствии с данными табл. 35.

Сопоставление скоростей при формовке фольги для конденсаторов на различные рабочие напряжения, приведенных в табл. 37, со скоростями при формовке фольги в обычной динамической машине с такой же длиной фольги под электролитом (см. табл. 36) показывает, что трехступенчатая формовка позволяет повысить производительность оборудования в 3-4 раза.

§ 15. Намотка секций сухих электролитических конденсаторов

Заформованная анодная фольга поступает на нарезку анодных пластин в размер.

При нарезке заформованной фольги на анодные пластины для конденсаторов различных номиналов руководствуются данными, полученными при нормировании анодной фольги.

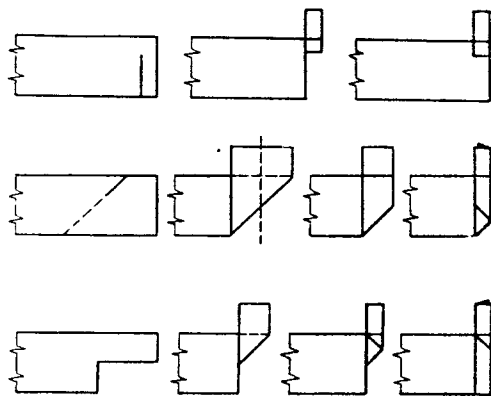


Рис. 63. Различные способы оформления выводов от анодной пластины

После нарезки анодной фольги в размер оформляются выводы от анодов. Выводы изготавливаются надрезкой конца анода и отгибанием отрезанной части, как показано на рис. 63. Для осуществления анодных выводов, в особенности от травленых анодов, для которых изготовление выводов по приведенному выше способу затруднительно вследствие механического ослабления фольги при травлении, применяется и другой метод.

Анодная фольга толщиной 0,1 мм, формованная при возможно более высоком напряжении и во всяком случае при напряжении не ниже напряжения формовки анодов конденса-

торов, для которых изготавливаются выводы, нарезается на полосы шириной от 5 до 10 мм и длиной, равной приблизительно двойной ширине анода. Эти полосы скрепляются с анодной пластиной путем склепки. Для этого анодный вывод накладывается на анод и конец анодной пластины загибается на вывод. После чего анод и анодный вывод прокалываются не менее

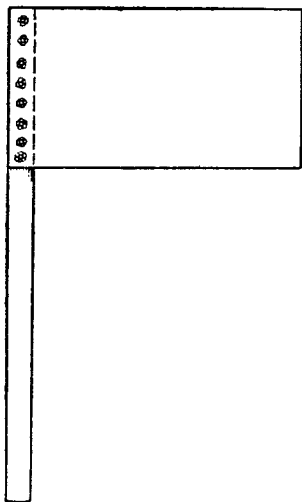


Рис. 64. Приклепка анодного вывода к анодной пластине

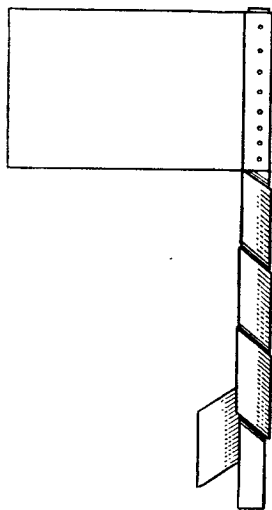


Рис. 65. Экранирование анодного вывода

чем в 5-6 точках, и материал, выступивший по местам проколов, расклепывается. Такое крепление анодного вывода с анодом производится на ручном прессе при помощи простого штампа, производящего прокол и расклепку. На рис. 64 показан полученный таким способом шов, скрепляющий анод с анодным выводом.

Для того чтобы окончательно подготовить анод для сборки секций, следует еще защитить анодный вывод от коррозионного разрушения.

Наиболее опасным местом, в котором прежде всего начинается разрушение анодного вывода, является та часть его поверхности, которая лежит вблизи места выхода вывода из торца секции.

В подавляющем большинстве случаев срок службы сухого электролитического конденсатора ограничивается временем разрушения анодного вывода в этом месте.

Вследствие этого защита анодного вывода от коррозионного разрушения представляет существенное значение.

Для защиты анодного вывода часто применяют покрытие части поверхности анодного вывода тонкими лаковыми слоями. Однако подбор лаков, создающих сплошное покрытие, устойчивое к воздействию рабочих электролитов при повышенной температуре, представляет значительные трудности.

Более надежным способом защиты является экранирование анодного вывода путем оборачивания его алюминиевой лентой, формованной до того же напряжения, до которого формован анодный вывод. Схематическое изображение экранированного вывода представлено на рис. 65.

Для создания электрического контакта между экранирующей лентой и анодным выводом, при окончательной сборке конденсатора, они склеиваются одной заклепкой с внешним выводом конденсатора.

Вследствие этого в зазоре между экраном и анодным выводом отсутствует электрическое поле, и даже в том случае, если в этот зазор проникает рабочий электролит, в нем не может возникнуть электрический ток.

Все разрушающие процессы — разряд химически активных ионов, искрение и т. п. — при таком методе защиты переносятся с анодного вывода на поверхность экрана и до его полного разрушения не затрагивают анодный вывод.

Сравнительное испытание партий конденсаторов с незащищенными и экранированными выводами, проведенное Г. Д. Николаевой, показало резкое увеличение срока службы конденсаторов с экранированными выводами.

Секции сухих электролитических конденсаторов изготавливаются намоткой на ручных приспособлениях или намоточных станках.

При ручной намотке нарезанные заранее в размер анодная пластина, бумажные или тканевые прокладки и катодная пластина складываются в пакет, как показано на рис. 66, и наматываются на ручной оправке в цилиндрическую секцию.

Катодная пластина в пакете должна быть шире анодной пластины на 2—3 мм, а прокладка на 5—6 мм.

Анодная и катодная пластины и прокладка в пакете должны быть симметрично расположены друг относительно друга.

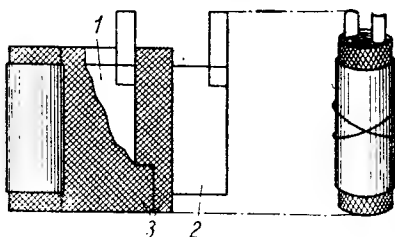


Рис. 66. Секция сухого электролитического конденсатора

1 — анод; 2 — катод; 3 — прокладка

Правильное (а) и неправильное (б) взаимное расположение анода, катода и прокладки представлено на рис. 67.

Смещение анода относительно катода (рис. 67, б) приводит к тому, что емкость части поверхности анода, выступающей за катод, заряжается через дополнительное последовательное сопротивление, которое представляют электрическому току участки пропитанной прокладки, покрывающие выступающую часть анода.

Такое смещение анода приводит к увеличению последовательного сопротивления и тангенса угла потерь конденсатора и к заметному ухудшению температурной и частотной зависимости емкости.

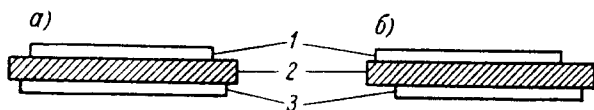


Рис. 67. Правильное (а) и неправильное (б) взаимное расположение анода, катода и прокладки в секции сухого электролитического конденсатора

1—анод; 2—прокладка; 3—катод

При ручной намотке обычно прокладки пропитывают рабочим электролитом еще до сборки пакета.

Пропитка прокладок осуществляется замачиванием их в сосуде с нагретым рабочим электролитом с последующим отжатием излишков электролита путем протягивания между двумя стеклянными палочками.

Ручная намотка секций мало производительна, не обеспечивает однородной пропитки прокладок рабочим электролитом и чревата опасностью внесения загрязнений в секцию. Вследствие этого в настоящее время намотка секций обычно производится на намоточных станках.

При намотке секций на станке рулоны прокладочного материала и катодной фольги устанавливаются на шпинделях намоточного станка, как это изображено на рис. 68.

Заготовленные анодные пластины подкладываются в процессе намотки каждой секции вручную.

Существуют намоточные станки, в которых ленты прокладок до намотки на оправку проходят через ванну с нагретым рабочим электролитом и валики для отжатия излишков электролита.

В таких устройствах намотка совмещается с пропиткой. Однако вследствие быстрого изменения свойств нагретого электролита таким способом трудно обеспечить однородность пропитки секций и однородность свойств конденсаторов.

Более совершенным следует признать метод сухой намотки секций с последующей их пропиткой под вакуумом или в центрифуге.

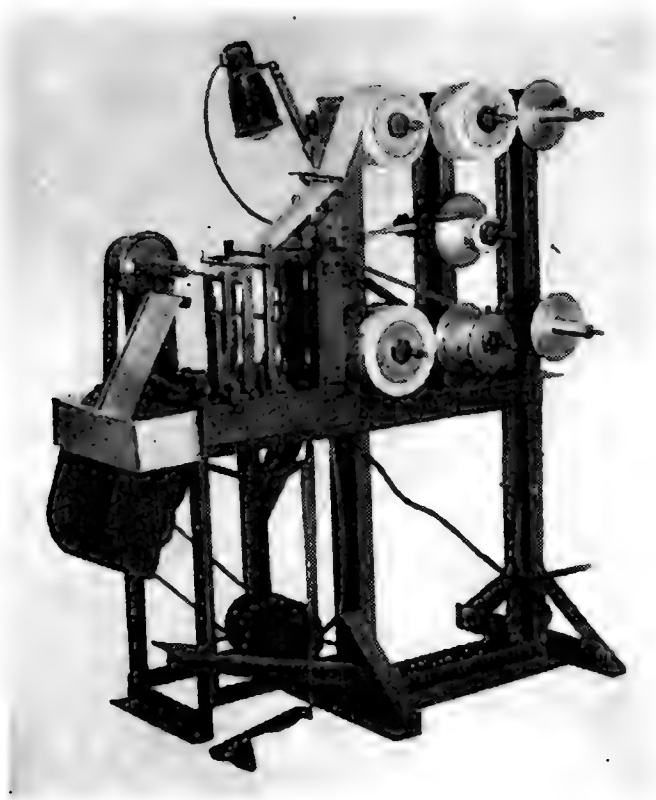


Рис. 68. Станок для намотки секций

При станочной намотке, так же как и при ручной, необходимо добиваться симметричного расположения анода, катода и прокладки.

В начале каждой секции наматывается 1—2 холостых витка, после чего подкладывается анод. Заканчивать намотку секции целесообразно 1—2 витками катодной фольги, так как оболочка из катодной фольги затрудняет проникновение ионов загрязнений из заливочной массы в секцию.

В целях удобства монтажа анодную пластину располагают так, чтобы анодный вывод выходил из торца секции по ее оси;

катодный вывод закладывают после намотки нескольких витков, причем анодный и катодный выводы выпускают в противоположные стороны.

В специальных случаях, когда необходимо обеспечить минимальную индуктивность конденсатора, анодный и катодный выводы должны быть расположены один вблизи другого в пределах одного витка.

Такая закладка выводов создает подобие бифилярной намотки, ослабляющей магнитное поле токов внутри секции.

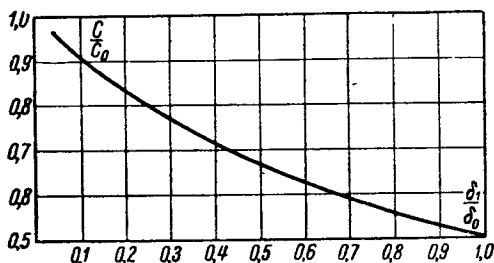


Рис. 69. Зависимость емкости электролитического конденсатора от отношения толщин оксидных слоев на катоде и аноде $\frac{\delta_1}{\delta_0}$

Так как при такой закладке выводов индуктивность секций определяется, главным образом, длиной выводов, следует выбирать такую конструкцию конденсатора, которая обеспечивала бы минимальную их длину.

Для предотвращения размотки, секции после намотки скрепляются резиновым или алюминиевым хомутиком (см. рис. 66).

При выборе катодной фольги для намотки секций сухих электролитических конденсаторов на рабочие напряжения ниже 50 в следует уделять серьезное внимание состоянию ее поверхности.

Как было показано во второй главе, толщина диэлектрической части естественного оксидного слоя на алюминии в зависимости от его чистоты, характера обработки и условий хранения может достигать 0,008 – 0,031 мкм.

Исследования А. П. Новоселова показали, что присутствие такого диэлектрического слоя на катоде создает дополнительную емкость, которая включена последовательно с емкостью оксидного слоя на аноде.

Если обозначить емкость оксидного слоя на аноде через C_0 , а емкость оксидного слоя на катоде через C_1 , то емкость C

конденсатора, представляющая собой последовательное соединение емкостей C_0 и C_1 , выразится:

$$C = \frac{C_0}{1 + \frac{C_0}{C_1}}. \quad (75)$$

Полагая, что диэлектрические проницаемости оксидных слоев на аноде и катоде и поверхности анода и катода равны, мы можем придать уравнению (75) вид:

$$C = \frac{C_0}{1 + \frac{\delta_1}{\delta_0}}, \quad (76)$$

где

δ_0 — толщина оксидного слоя на аноде и

δ_1 — толщина оксидного слоя на катоде.

На рис. 69 показана зависимость отношения $\frac{C}{C_0}$ от отношения $\frac{\delta_1}{\delta_0}$. Как видно из этого рисунка, при значении $\frac{\delta_1}{\delta_0} = 0,10$ емкость $C = 0,9C_0$. При меньших значениях $\frac{\delta_1}{\delta_0}$ уменьшение C , вследствие последовательного подключения емкости оксидного слоя на катоде, становится несущественным.

Если положить, что толщина естественного диэлектрического оксидного слоя на катоде $\delta_1 = 0,017$ мкн, что обычно имеет место на катодной фольге в состоянии поставки (см. табл. 6), то при $\frac{\delta_1}{\delta_0} = 0,10$ толщина оксидного слоя на аноде $\delta_0 = 0,17$ мкн.

Оксидный слой такой толщины образуется на аноде формовкой при напряжении 110 в.

Таким образом, в конденсаторах с анодами, формованными при напряжении ниже 100 в, присутствие естественного оксидного слоя на катоде может вызвать заметное уменьшение емкости, увеличивающееся с понижением напряжения формовки анода.

Для ослабления вредного влияния емкости оксидного слоя на катоде в конденсаторах на низкие рабочие напряжения следует стремиться, как это видно из уравнения (76), к применению катодной фольги с возможно меньшей толщиной естественного оксидного слоя.

В этих целях для конденсаторов указанного интервала напряжений следует отбирать катодную фольгу с гладкой, блестящей поверхностью, свободной от помутнения и цветов побелости.

Поскольку с увеличением чистоты алюминия толщина естественного оксидного слоя уменьшится, целесообразным оказывается применение для катодов конденсаторов на рабочие напряжения до 50 в весьма чистой фольги с содержанием алюминия до 99,99%.

Влияние естественного оксидного слоя на емкость сухих электролитических конденсаторов может быть также резко уменьшено травлением катодной фольги в соляной кислоте.

Такая обработка катодной фольги играет, повидимому, двоякую роль. Во-первых, при травлении частично разрушается естественный оксидный слой на фольге, а вновь возникающий на травленной фольге оксидный слой при правильном и кратковременном ее хранении имеет меньшую толщину, чем в состоянии поставки; во-вторых, травление катодной фольги, увеличивая ее поверхность, увеличивает соответственно емкость естественного оксидного слоя на катоде C_1 , что, как видно из уравнения (75), уменьшает влияние последовательной емкости C_1 на уменьшение емкости системы C .

Как показали измерения Э. И. Шуваевой, Е. А. Халяпиной и А. П. Новоселова, увеличение поверхности катодной фольги травлением в 4—5 раз практически устраняет влияние естественного оксидного слоя даже в конденсаторах на самые низкие рабочие напряжения. Другим способом исключения вредного влияния диэлектрического слоя на катоде может служить использование фольги, на которой не образуются диэлектрические оксидные слои.

В качестве такого материала для катодов конденсаторов на низкие рабочие напряжения может быть применена свинцово-оловянная фольга.

Толщина и число слоев прокладки в сухих электролитических конденсаторах устанавливаются в соответствии с рабочим напряжением. При недостаточной толщине прокладки могут возникать пробой с установлением короткого замыкания между анодом и катодом по случайным проводящим включениям или дефектам в прокладке.

Наиболее широко в качестве прокладки в настоящее время используется специальная бумага. Примерные толщины бумажных прокладок, применяемые в конденсаторах на различные рабочие напряжения, приведены в табл. 38.

При необходимости получить лучшие температурные и частотные зависимости емкости и тангенса угла потерь, в качестве прокладок могут быть применены, как было показано в пятой главе, ткани: перкаль, батист или вольта.

Так как эти ткани изготавливаются только одной толщины, колеблющейся в пределах от 0,12 до 0,15 мм, то для конден-

Таблица 38

Толщина бумажных прокладок в сухих электролитических конденсаторах на различные рабочие напряжения

Рабочее напряжение, в	Общая толщина прокладок, мм	Число слоев прокладок
До 150	60	1 или 2
300	90—100	1 » 2
400	120	2
450	200	2
500	220—250	3

саторов на рабочие напряжения до 300 в используется прокладка в один слой ткани, а для более высоких напряжений, вплоть до 500 в,—в два слоя.

Отсутствие промышленного производства дешевых тканей, удовлетворяющих по физическим свойствам и химической чистоте требованиям технологии электролитических конденсаторов, затрудняет широкое использование их в производстве.

Помимо односекционных конденсаторов, электролитические конденсаторы изготавливаются в виде многосекционных блоков.

Различаются многосекционные блоки, изготовляемые из нескольких независимых секций, собранных в общий корпус, многосекционные блоки с общим катодом и многосекционные блоки с общим анодом.

Намотка секций для блока с независимыми секциями не отличается от намотки секций для односекционных конденсаторов. Если секции такого блока изготовлены на различные рабочие напряжения, то для предупреждения паразитных утечек между отдельными секциями они должны быть тщательно изолированы друг от друга.

Такая изоляция обычно выполняется обертыванием каждой секции в тонкую ленту. Однако достаточно надежная изоляция между секциями может быть получена только в конденсаторах, предназначенных для узкого интервала температур, в которых рабочий электролит во всем интервале рабочих температур сохраняет консистенцию вязкой, малотекучей массы.

В морозостойких конденсаторах, в которых используются жидкие, подвижные рабочие электролиты, предупредить просачивание электролита сквозь изоляцию секций не удается.

Через более или менее короткие промежутки времени эксплуатации сопротивление изоляции между секциями таких блоков падает. Возникающие по этим путям паразитные токи утечки могут нарушить работу конденсатора и вредно отразиться на работе схемы.

Вследствие этого изготовление морозостойких блоков конденсаторов с изолированными секциями мало целесообразно.

Многосекционные блоки с общим катодом наматываются на общую оправку и имеют общую катодную пластину и общую прокладку при двух или нескольких отдельных анодных пластинах с независимыми выводами. Схематически такой блок представлен на рис. 70, а.

Если секции такого блока предназначены для одинакового рабочего напряжения, то блок работает удовлетворительно и представляет известные преимущества в смысле удобства монтажа, габаритов и стоимости по сравнению с группой от-

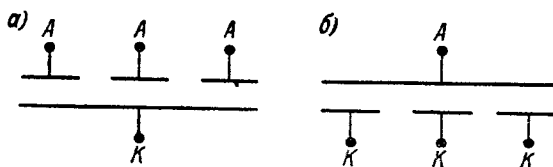


Рис. 70. Многосекционные блоки сухих электролитических конденсаторов: а — блок с общим катодом, б — блок с общим анодом

дельных конденсаторов на ту же емкость и то же рабочее напряжение.

Если секции блока с общим катодом изготовлены на разные рабочие напряжения, то такой блок может удовлетворительно работать только в схемах, в которых паразитные утечки между анодными выводами отдельных секций не будут оказывать вредного влияния.

Многосекционные блоки с общим анодом также наматываются на общую оправку, но имеют общую анодную пластину и общую прокладку и две или несколько отдельных катодных пластин с независимыми выводами. Схематически такой блок представлен на рис. 70, б.

Блоки конденсаторов с общим анодом могут так же удовлетворительно работать только в том случае, если секции блока включаются на одинаковое рабочее напряжение.

Если секции такого блока предназначены для разных рабочих напряжений, то общий анод блока должен быть формован до напряжения, соответствующего секции на самое высокое рабочее напряжение, что увеличивает и габариты и стоимость блока.

Помимо этого, поскольку катоды секций изготовлены из неформованного алюминия, наличие разности потенциалов между ними будет приводить к протеканию через прокладку, пропитанную электролитом, значительных токов. Эти токи

будут вызывать разогрев конденсатора и, кроме того, повлекут за собой формовку катодных пластин, находящихся при повышенном по отношению к электролиту потенциале, что в свою очередь вызовет изменение емкости соответствующих секций.

Изоляция катодов отдельных секций путем введения витков из локоткани после намотки каждой секции не дает надежных результатов, в особенности в морозостойких конденсаторах, в которых применяются маловязкие рабочие электролиты.

Указанные ограничения приводят к тому, что блоки с общим анодом и секциями, предназначенными для разных рабочих напряжений, находят применение в редких случаях.

§ 16. Рабочие электролиты и пропитка секций

Рабочие электролиты, применяемые в сухих электролитических конденсаторах, весьма разнообразны по химическому составу и физическим свойствам.

По физическим свойствам рабочие электролиты представляют собой вязкие жидкости или пастообразные составы, пригодные для пропитки волокнистых прокладок при комнатной температуре или в нагретом состоянии.

В целях уменьшения последовательного сопротивления и тангенса угла потерь конденсаторов в широком интервале частот, следует стремиться к тому, чтобы рабочие электролиты имели возможно малое удельное сопротивление.

Для сохранения постоянства электролитических конденсаторов при изменениях температуры среды, в которой работает конденсатор, необходимо, чтобы удельное сопротивление электролитов возможно меньше зависело от температуры.

И наконец состав рабочего электролита должен быть выбран так, чтобы во всем интервале рабочих температур напряжение искрения на анодной пластине было выше рабочего напряжения конденсатора.

Химический состав рабочих электролитов должен обеспечивать быстрое образование диэлектрического слоя окиси алюминия на аноде при прохождении через конденсатор постоянного тока.

В рабочем электролите не должны содержаться вещества, образующие ионы, вызывающие коррозионное разрушение алюминия или окиси алюминия.

Рабочий электролит во всем интервале рабочих температур конденсатора не должен сколь-нибудь заметно растворять алюминий и окись алюминия или приводить к гидратации окиси алюминия, вследствие чего логарифм концентрации

водородных ионов (рН) электролита должен лежать в довольно узких пределах, вблизи 7.

Как правило, в качестве рабочих электролитов в производстве сухих электролитических конденсаторов применяются сочетания слабых органических и неорганических кислот и солей этих кислот.

В тех случаях, когда эти соединения позволяют получить подходящие по консистенции составы, они применяются непосредственно, но в большинстве случаев ионообразующие вещества растворяются в подходящих растворителях (моно-ди-или триэтаноламине или глицерине, этиленгликоле, этиловом спирте или их смесях).

В электролитах первой группы часто применяются соединения ледяной уксусной кислоты, молочной кислоты, виннокислотной кислоты или ароматических кислот (крезол и фенол) и их смесей с боратами аммония и аммиаком, а также соединения амидов с аммонийными солями слабых кислот.

При составлении электролитов этой группы добиваются образования аммонийных солей в электролите путем введения в рецептуры кислот и аммиака в виде водного раствора или газа.

Количество воды и аммиака в рецептуре таких электролитов определяют их удельное сопротивление, консистенцию и напряжение искрения.

Ниже приводятся некоторые примеры рецептов электролитов этого типа.

Рецепт 1: 100 г борной кислоты; 175 г ледяной уксусной кислоты. Насыщение газообразным аммиаком до получения $\text{pH} = 6,5-7$.

Рецепт 2: 100 г борной кислоты; 90 г ледяной уксусной кислоты; 90 г молочной кислоты. Насыщение газообразным аммиаком до получения $\text{pH} = 6,5-7$.

Рецепт 3: 100 г борной кислоты; 90 г карболовой кислоты; 90 г молочной или ледяной уксусной кислоты. Насыщение газообразным аммиаком до получения $\text{pH} = 6,5-7$.

Рецепт 4: 10 г бора аммония; 90 г формамида.

К электролитам этой же группы должны быть отнесены составы, получаемые сплавлением некоторых солей, каждая из которых в отдельности представляет собой твердое вещество. После плавления охлажденная до комнатной температуры смесь, в зависимости от выбранных компонентов, получает консистенцию от вязкой жидкости до пластичной пасты.

Примерами таких электролитов являются составы:

Рецепт 5: 100 г уксуснокислого аммония; 25 г лимоннокислого аммония.

Рецепт 6: 100 г уксуснокислого аммония; 43 г молочно-кислого кальция и др.

К числу рабочих электролитов, в которых в качестве растворителей используются моно-, ди- или триэтаноламин, относятся растворы в них или их смеси борной, лимонной, уксусной, молочной или виннокаменной кислот.

В этих соединениях этаноламин ведет себя аналогично аммиаку, образуя этаноламиновые соли, вследствие чего удовлетворительные результаты получаются при двухкомпонентном электролите, составленном из этаноламина и кислоты.

Иногда для придания электролиту пастообразной консистенции в состав рабочего электролита добавляются жирные кислоты, приводящие к образованию мыл.

Приготовление таких электролитов начинают со смешения этаноламина с жирной кислотой; в эту смесь добавляется кислота в количествах, обеспечивающих получение рН несколько ниже 7.

Примеры рецептов таких электролитов приведены ниже.

Рецепт 7: 100 г борной кислоты; 35 г моноэтаноламина; 30 г олеиновой кислоты.

Рецепт 8: 100 г виннокаменной кислоты; 125 г моноэтаноламина; 150 г пальмитиновой кислоты.

Наиболее широкое и универсальное применение в производстве сухих электролитических конденсаторов при широком интервале рабочих напряжений находят рабочие электролиты, представляющие собой соединения спиртов с борной кислотой и борами аммония.

В первые годы после организации производства сухих электролитических конденсаторов в качестве растворителя для рабочих электролитов применялся глицерин, однако позднейшие разработки показали, что электролиты на основе этиленгликоля отличаются значительно меньшей температурной зависимостью вязкости и удельного сопротивления, вследствие чего обеспечивают работу конденсаторов в более широком интервале температур. По этой причине в настоящее время почти исключительное применение находят рабочие электролиты на основе этиленгликоля, в который иногда добавляются этиловый спирт или метилцелозоль (метилгликоль).

При введении борной кислоты в этиленгликоль происходит химическая реакция с образованием гликобората и воды. При повышении температуры такого состава часть воды испаряется. В зависимости от количества введенной в этиленгликоль борной кислоты и температуры, до которой доведена смесь, в ней содержится большее или меньшее количество воды и избыточного этиленгликоля или борной кислоты. Удельное сопротивление состава в значительной степени определяется

содержанием воды и, таким образом, зависит от температуры, до которой нагревался состав, и длительности нагревания.

Составы, полученные соединением борной кислоты и этиленгликоля, не могут применяться в электролитических конденсаторах в качестве рабочих электролитов вследствие их относительно высокого удельного сопротивления.

Для уменьшения удельного сопротивления к смеси борной кислоты и этиленгликоля добавляют аммиак в виде водного раствора или газа.

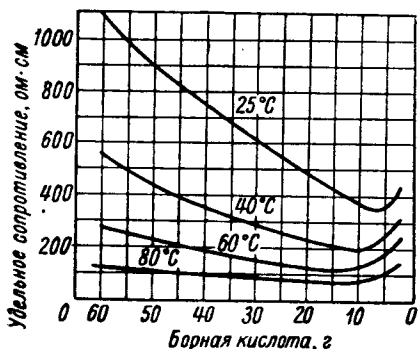


Рис. 71. Зависимость удельного сопротивления электролита от содержания борной кислоты при постоянных количествах аммиака и этиленгликоля и постоянной температуре нагрева

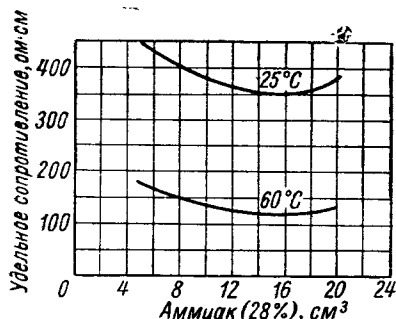


Рис. 72. Зависимость удельного сопротивления электролита от содержания аммиака при постоянных количествах этиленгликоля и борной кислоты и постоянной температуре нагрева

В результате реакции этих веществ образуется комплексное соединение: аммоний-гликобонат и вода, причем в зависимости от количеств, примененных для соединения борной кислоты и этиленгликоля, в смеси могут остаться избыточные этиленгликоль или борная кислота.

Удельное сопротивление трехкомпонентного состава определяется содержанием в нем аммиака и воды.

При нагревании такого состава частично улетучивается аммиак и испаряется вода, вследствие чего повышается удельное сопротивление.

Температура кипения трехкомпонентного состава зависит от содержания в нем воды. При кипячении состава, по мере испарения воды, температура кипения повышается. Длительным кипячением можно удалить практически полностью всю воду и довести состав до консистенции твердой стеклообразной смолы. Такая смола имеет чрезвычайно высокое удельное сопротивление и является практически диэлектриком.

Таким образом, выбором соотношения этиленгликоля, борной кислоты и аммиака и температуры нагревания смеси можно влиять на консистенцию и удельное сопротивление рабочего электролита.

Характер зависимости удельного сопротивления трехкомпонентного состава от концентрации борной кислоты при постоянных количествах этиленгликоля и аммиака и постоянной

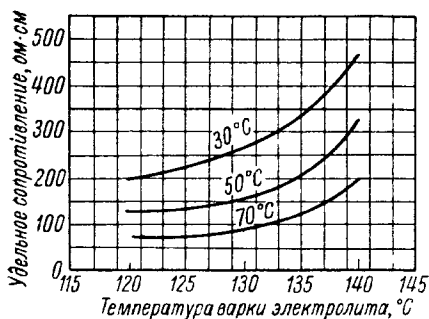


Рис. 73. Зависимость удельного сопротивления электролита от температуры нагрева при постоянном составе

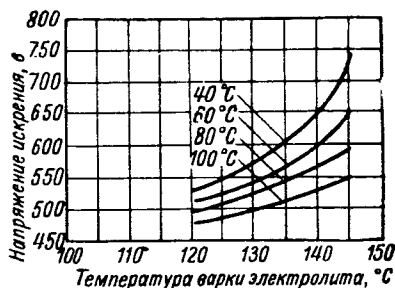


Рис. 74. Зависимость напряжения искрения от температуры нагрева электролита

температуре нагрева представлен на рис. 71. Зависимость удельного сопротивления от концентрации аммиака при постоянных количествах этиленгликоля и борной кислоты и при постоянной температуре нагрева показана на рис. 72. Зависимость удельного сопротивления от температуры нагрева при постоянном составе электролита представлена на рис. 73.

На рис. 74 показана зависимость напряжения искрения алюминиевой пластины, формованной при напряжении 600 в, от температуры, до которой нагревался при варке электролит следующего состава: 100 г этиленгликоля; 140 г борной кислоты; 20 см³ 28% раствора аммиака.

Изучение зависимостей, подобных представленным на рис. 71, 72, 73 и 74, позволяет выбрать рецептуры, пригодные для практических целей.

Обычно в производстве сухих электролитических конденсаторов, предназначенных для аппаратуры, работающей в закрытых помещениях, применяются рабочие электролиты с весьма высоким содержанием борной кислоты.

Концентрация борной кислоты выбирается так, чтобы при температуре, при которой производится пропитка секций (70°–110° С), рабочий электролит был маловязкой жидкостью,

обеспечивающей удовлетворительную пропитку прокладок, а при комнатной температуре—твердой, пастообразной массой, превращающей пропитанную секцию в монолитное твердое тело.

Важнейшие характеристики рабочих электролитов—удельное сопротивление и напряжение искрения—определяются температурой варки электролита; поэтому часто в целях упрощения производства для конденсаторов на все рабочие напряжения применяют рабочий электролит одного и того же состава, изменяя только температуру его варки, в зависимости от рабочего напряжения конденсатора, для которых предназначен рабочий электролит.

Примером такого электролита служит следующий состав:

Рецепт 9: 100 г этиленгликоля; 180 г борной кислоты; 270 см³ 25% водного раствора аммиака.

Температура варки этого состава для конденсаторов на различные рабочие напряжения приведена в табл. 39.

Таблица 39

Зависимость температуры варки рабочего электролита от рабочего напряжения конденсатора

Рабочее напряжение, в	Температура варки, °С	Рабочее напряжение, в	Температура варки, °С
До 50	116	Выше 300 до 450	129
Выше 50 до 150	122	» 450 » 500	130
» 150 » 300	127	» 500 » 600	132

Другой электролит аналогичной консистенции имеет следующий состав:

Рецепт 10: 100 г этиленгликоля; 120 г борной кислоты. Насыщение газообразным аммиаком при нагревании до 110°С и при последующем охлаждении до +85°С.

Этот электролит может быть использован для конденсаторов на рабочие напряжения до 450 в.

При уменьшении содержания борной кислоты и аммиака можно получить электролиты, сохраняющие концентрацию вязкой жидкости и при комнатной температуре.

Примером такого электролита служит состав:

Рецепт 11: 100 г этиленгликоля; 110 г борной кислоты; 60 см³ 25% водного раствора аммиака.

Зависимость основных характеристик этого электролита от температуры варки приведена в табл. 40.

Таблица 40

Влияние температуры варки электролита по рецепту II на основные характеристики

Наименование характеристик	Температура варки, °C		
	132	138	145
Удельное сопротивление при 20° C, ом·см	6000—12000	15000—20000	60000—100000
Напряжение искрения на алюминиевом аноде, формованном при 500 в:			
при +60° C	500	540	580
» -20° C	600	610	640

Этот электролит при температуре варки 132° C может применяться для конденсаторов на рабочие напряжения до 450 в и при температурах варки 138° C и 145° C—до 500 и 550 в соответственно.

Следует указать, что приведенные значения температур варки электролитов носят приближенный характер. Свойства рабочего электролита зависят, как установлено выше, от количества воды, оставшейся в составе. Вследствие этого на характеристики электролита, наряду с температурой варки, оказывают влияние форма и объем варочного бака, мощность нагревателя и скорость подъема температуры, способ перемешивания электролита при варке и т. п.

Соответственно этому при изменении указанных условий приготовления рабочего электролита должна корректироваться и температура, при которой заканчивается варка электролита.

При варке электролита в варочный котел загружают отмеренные количества этиленгликоля и борной кислоты, и смесь нагревают при тщательном размешивании до 40—45° C.

При этой температуре в бак доливают небольшими порциями необходимое количество водного раствора аммиака, продолжая размешивать состав.

После введения аммиака продолжают нагревание состава до установленной температуры, непрерывно его размешивая.

Когда температура состава достигнет установленного значения, выключают подогрев, и электролит сливают в закрытые баки для хранения.

Для нагревания рабочего электролита при варке лучше всего применять паровые обогреватели или газовые горелки.

Материалы, применяемые для приготовления рабочих электролитов, должны подвергаться самой тщательной проверке на соответствие требованиям технических условий и в особенности на отсутствие ионов хлора и SO_4 .

Варка и хранение рабочих электролитов должны производиться в тщательно очищенной алюминиевой или эмалированной посуде, в сухих, чистых помещениях, с соблюдением всех возможных мер предохранения электролитов от загрязнения посторонними газообразными, жидкими и твердыми веществами.

При варке электролитов должны точно соблюдаться установленные рецепты, времена нагрева и конечные температуры.

Контроль пригодности готового электролита осуществляется измерением напряжения искрения на стандартной пластине, формованной при определенном напряжении, и измерением удельного сопротивления при определенной температуре.

Помимо этого, для контроля готового электролита может быть использовано значение логарифма концентрации водородных ионов (рН) при определенной температуре, так как эта величина определяется как составом электролита, так и температурой варки.

Как уже упоминалось, электролиты рассмотренных составов могут применяться при изготовлении конденсаторов, предназначенных для аппаратуры, работающей в закрытых помещениях, т. е. в условиях, когда температура среды, в которой работает электролитический конденсатор, лежит в пределах от -10° до $+70 \div +80^\circ \text{C}$.

При температуре ниже -10°C эффективная емкость и последовательная эквивалентная емкость конденсаторов с электролитами рассмотренных составов быстро падает, а тангенс угла потерь возрастает, что делает такие конденсаторы непригодными для эксплуатации при низких температурах.

Как показали исследования, рассмотренные в пятой главе, одной из основных проблем создания конденсаторов, сохраняющих емкость при низких температурах и повышенных частотах, является разработка электролитов, имеющих низкое удельное сопротивление, мало изменяющееся в широком интервале температур, и не кристаллизующихся в порах прокладки при самых низких температурах эксплуатации.

Такие электролиты могли бы быть получены увеличением содержания в них воды; однако опыт показывает, что повышенное содержание воды приводит к возрастанию токов утечки и резкому понижению напряжения искрения.

Положительные результаты по расширению рабочего интервала температур были получены С. С. Гутиным [Л. 46] и

[Л. 47] при введении в состав рабочих электролитов одноатомных спиртов (этилового спирта) и уменьшении их концентрации по борной кислоте.

Электролиты, разбавленные этиловым спиртом, имеют пологий температурный ход сопротивления и при надлежащем выборе концентрации сохраняют высокое напряжение искрения, обеспечивающее устойчивую работу конденсаторов на рабочие напряжения до 500 в при температурах от -60° до $+70^{\circ}$ С.

Если в качестве исходного электролита взять состав, содержащий 120 г борной кислоты в 1 л этиленгликоля, и разбавлять его смесью этиленгликоля с этиловым спиртом, то, по измерениям Гутина, зависимость удельного сопротивления от температуры при разных концентрациях борной кислоты представится данными табл. 41.

Таблица 41

Зависимость удельного сопротивления электролита, разбавленного этиловым спиртом, от температуры при разных концентрациях борной кислоты

Номер состава	Концентрация борной кислоты в % к растворителю	Удельное сопротивление, ом · см							Примечание
		-60° С	-40° С	-20° С	0 С	$+20^{\circ}$ С	$+50^{\circ}$ С	$+85^{\circ}$ С	
1	120	$6,8 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^2$	Исходный состав
2	77,5	$1,2 \cdot 10^7$	$7,7 \cdot 10^5$	$7,7 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	
3	40,8	$1,4 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^3$	$8,3 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^2$	
4	27,8	$5,8 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$	$7,2 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^2$	
5	11,5	$1,6 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^4$	$6,4 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	$6,4 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^2$	
6	6,8	$1,9 \cdot 10^5$	$3,8 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$9,6 \cdot 10^2$	$3,8 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^2$	

Из данных таблицы видно, что, по мере разбавления исходного электролита смесью этиленгликоля с этиловым спиртом, зависимость удельного сопротивления от температуры уменьшается.

Если для исходного состава при изменении температуры от $+85^{\circ}$ С до -60° С удельное сопротивление возрастает в $2,6 \cdot 10^6$ раз, то для состава № 5 при том же изменении температуры сопротивление возрастает только в 600 раз.

На основе этиленгликолевых электролитов, разбавленных этиловым спиртом или смесью этилового спирта с этиленгликолем, могли быть разработаны рабочие электролиты, обеспечивающие возможность эксплуатации конденсаторов при температурах до -40° С и -60° С.

Примерами таких электролитов являются приведенные ниже составы.

Рецепт 12: 1 кг электролита по рецепту 10; 0,6 л этилового спирта.

Этот состав имеет удельное сопротивление при $+20^{\circ}\text{C}$ от 1000 до 2000 $\text{ом}\cdot\text{см}$, а при -60°C — от $3\cdot 10^5$ до $8\cdot 10^5$ $\text{ом}\cdot\text{см}$ и пригоден для применения в конденсаторах на 400—450 в рабочего напряжения.

Рецепт 13: 1 кг электролита по рецепту 11 с температурой варки 132°C ; 1 кг этиленгликоля; 1,5 л этилового спирта.

Этот состав имеет удельное сопротивление при $+20^{\circ}\text{C}$ от 900 до 1400 $\text{ом}\cdot\text{см}$, а при -60°C — от $2\cdot 10^5$ до $4\cdot 10^5$ $\text{ом}\cdot\text{см}$ и пригоден для применения в конденсаторах на рабочие напряжения от 8 до 300 в.

Рецепт 14: 1 кг электролита по рецепту 11 с температурой варки 138°C ; 0,5 л этилового спирта.

Этот состав имеет удельное сопротивление при $+20^{\circ}\text{C}$ от 2000 до 3500 $\text{ом}\cdot\text{см}$, а при -40°C — от $8\cdot 10^5$ до $1\cdot 10^6$ $\text{ом}\cdot\text{см}$ и пригоден для применения в конденсаторах на 500 в рабочего напряжения.

Поскольку температура кипения этилового спирта равна 78°C , он относительно легко улетучивается из рабочих электролитов, что создает опасность изменения состава электролитов при эксплуатации конденсаторов в условиях повышенной температуры окружающей среды, если корпуса конденсаторов недостаточно надежно уплотнены.

Вследствие этого существует стремление заменить этиловый спирт в рецептурах электролитов для морозостойких конденсаторов растворителями с более высокой температурой кипения.

Одним из таких заменителей этилового спирта является метилцелозольв (метилгликоль), имеющий температуру кипения 120°C .

Замена этилового спирта в рабочих электролитах метилгликолем делает их более стабильными при воздействии высоких температур.

Следует указать, что недостатком метилгликоля является его токсичность, вследствие чего рабочие места, на которых он применяется, должны быть оборудованы специальными вытяжными шкафами.

Рабочие электролиты для морозостойких конденсаторов готовятся растворением пастообразных или вязких этиленгликолевых электролитов в соответствующих растворителях.

Растворение производится при комнатной температуре или после предварительного разогрева пастообразных и вязких этиленгликолевых электролитов до 40—50 $^{\circ}\text{C}$.

Приготовленные электролиты должны храниться в чистой, сухой, тщательно закупоренной посуде, лучше всего в стеклянных бутылках с притертыми пробками.

Следует иметь в виду, что электролиты для морозостойких конденсаторов легко воспламеняются, вследствие чего при обращении с ними необходимо строго соблюдать меры пожарной безопасности.

При изготовлении рабочих электролитов для морозостойких конденсаторов следует применять свежие, проверенные по всем характеристикам пастообразные или вязкие этиленгликолевые электролиты и растворители, удовлетворяющие всем требованиям технических условий.

Контроль рабочих электролитов для морозостойких конденсаторов производится измерением удельного сопротивления при температурах -40 и -60°C и определением напряжения искрения на стандартной пластине, формованной при определенном напряжении.

Введение рабочего электролита в прокладку конденсатора может производиться при намотке секций, как это было показано в предыдущем параграфе.

Более совершенным и производительным методом является пропитка секций, намотанных на станках с сухими прокладками.

Перед пропиткой секции должны быть подсушены в течение 2—3 час. при температуре $90-95^{\circ}\text{C}$. Пропитка может производиться погружением секций в электролит, приведенный в жидкое состояние нагреванием.

При пропитке этим способом лучше всего пользоваться двумя баками, соединенными трубой с краном. Оба бака должны быть снабжены обогревом и расположены на разных уровнях так, чтобы электролит мог перетекать из одного бака в другой самотеком. В нижнем баке секции устанавливаются вертикально в специальных корзинах. При переливании в этот бак электролита из верхнего бака уровень электролита в секциях вследствие действия капиллярных сил устанавливается несколько выше уровня электролита в баке. Скорость перепуска электролита из верхнего бака в нижний должна быть подобрана так, чтобы в течение всей пропитки сохранилась разность уровней электролита в секциях и баке. При такой пропитке электролит подымается в секциях снизу вверх, чем исключается образование в секциях воздушных полостей и пузырей.

Эффективность пропитки погружением в электролит может быть повышена созданием в нижнем баке разрежения.

Пропитка под вакуумом обычно производится при давлении $100-500$ мм рт. ст.

Во избежание изменения состава электролита при пропитке под вакуумом из-за перехода летучих фракций электролита

в парообразное состояние, на внутренней поверхности крышки нижнего бака устраивают змеевик, охлаждаемый проточной водой.

Наиболее совершенным и производительным методом пропитки секций рабочим электролитом является пропитка в центрифугах.

Схематический разрез центрифуги для пропитки представлен на рис. 75. В таких центрифугах в обогреваемом паром

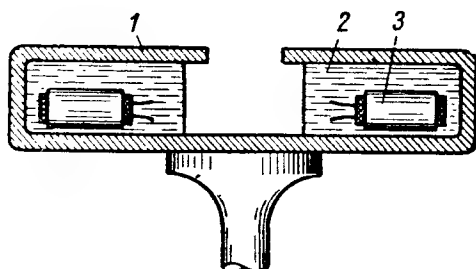


Рис. 75. Схема центрифуги для пропитки секций сухих электролитических конденсаторов

1 — вращающийся корпус; 2 — электролит; 3 — секция

кожухе вращается барабан, в котором устанавливаются алюминиевые корзины с высушенными секциями, расположенными, как показано на рисунке.

Барабан приводится во вращение, и по достижении им полного числа оборотов в верхнее отверстие барабана заливается электролит, доведенный нагреванием до жидкого состояния.

Давление центробежных сил, которыми электролит продавливается через секцию, может быть вычислено по формуле:

$$D = \rho \omega^2 r l, \quad (77)$$

где

ρ — плотность электролита,

ω — угловая скорость вращения барабана,

r — расстояние от оси вращения до середины секций и

l — длина секции.

Как видно из формулы (77), это давление пропорционально квадрату угловой скорости вращения. Обычно центрифуги для пропитки используются при 2000 об/мин.

Если принять плотность электролита $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, расстояние $r = 50 \text{ см}$ и длину секции $l = 10 \text{ см}$, то в этих условиях пропитка секции происходит при давлении $0,55 \text{ кг/см}^2$.

При таких значениях давления хорошая пропитка секций достигается через несколько десятков минут.

После окончания пропитки барабан останавливается, и электролит сливается через нижнее отверстие в запасный бак, а корзины с секциями выгружаются из центрифуги.

При пропитке секций пастообразными или вязкими этиленгликолевыми электролитами они разогреваются до $100\text{--}110^\circ \text{C}$,

пропитка электролитами, разбавленными этиловым спиртом и метилгликолем, в зависимости от их консистенции, производится при температуре от $+20$ до $+60^{\circ}\text{C}$.

Те электролиты, которые содержат летучие растворители (спирт, метилгликоль) или подвергаются при пропитке нагреванию, довольно быстро изменяют свой состав из-за испарения летучих компонентов и воды, вследствие чего их удельное сопротивление возрастает.

Для того чтобы изменение свойств электролита не отразилось на характеристиках конденсаторов, после 2—3 пропиток, а для некоторых электролитов после каждой пропитки, необходимо добавлять в них испарившиеся вещества.

Восстановление пастообразных и вязких этиленгликолевых электролитов производится добавлением в использованные порции электролита дистиллированной воды, этиленгликоля и аммиака и повторной их варкой до установленной температуры. Поскольку остаточное количество воды и аммиака в электролите определяется конечной температурой варки, количество этих веществ, которое должно быть добавлено для восстановления отработанного электролита, жестко не нормируется и определяется в зависимости от состава электролита опытным путем.

Восстановленные рабочие электролиты проверяются по всем тем характеристикам, по которым производится проверка свежизготовленных электролитов. При благоприятных результатах проверки эти электролиты вновь употребляются для пропитки секций.

§ 17. Сборка и вторичная формовка конденсаторов

Пропитанные секции должны храниться в условиях, не допускающих поглощения ими паров воды из воздуха. Для этой цели секции конденсаторов укладываются в пакеты, обернутые чистой пропитанной парафином бумагой или лакотканью, и хранятся в уплотненных резиной металлических ящиках.

Секции, пропитанные электролитом, содержащим значительное количество летучих растворителей, должны быть защищены при хранении не только от увлажнения, но и от потери растворителей.

Для предупреждения испарения летучих растворителей и высухания секций можно применять хранение секций в закрытых сосудах, залитых рабочим электролитом.

Срок хранения пропитанных секций до сборки должен быть строго ограничен и, во всяком случае, не должен превышать 1—2 суток.

Для защиты секций от загрязнений и увлажнения и для предупреждения возможности испарения летучих компонентов из рабочего электролита при эксплуатации конденсаторов, они помещаются в корпуса.

Наиболее простым, но наименее надежным является корпус из пропитанной или бакелизированной бумаги. В бумажных корпусах выпускаются электролитические конденсаторы только с твердыми пастообразными электролитами, предназначенные для аппаратуры, работающей и хранящейся в сухих закрытых помещениях.

Поскольку корпуса из пропитанной или бакелизированной бумаги не могут обеспечить надежной защиты от увлажнения, секции перед укладкой в корпуса покрываются слоем заливочной массы и после укладки в корпуса заливаются той же массой.

Сборка конденсаторов в бумажных корпусах начинается с обертки секций в чистую плотную бумагу. Для обертки секций может применяться конденсаторная или телефонная бумага.

К анодному и катодному выводам секции, обернутой в бумагу, приклепываются изолированные медные проводники с лужеными концами, служащие внешними выводами конденсатора. Обычно для внешних выводов конденсаторов в бумажных корпусах применяются гибкие провода в хлорвиниловой или резиновой изоляции.

Обернутые в бумагу секции с приклепанными выводами покрываются защитным слоем погружением в расплавленную заливочную массу.

Для защитного слоя и заливки в бумажных корпусах применяются сплавы восков с канифолью, или битума с церизинном, или парафином и минеральным маслом.

Составы заливочных масс должны быть выбраны так, чтобы при наибольшей температуре эксплуатации они сохраняли достаточно высокую вязкость и не вытекали бы из корпусов конденсаторов. Обычно этому требованию удовлетворяют заливочные массы с температурой размягчения выше 80—85° С.

Секции, покрытые защитным слоем, вставляются в корпуса, и в пространство между секцией и стенками корпуса заливается заливочная масса так, чтобы она заполнила корпус вровень с торцами.

Во избежание коррозии в местах склейки алюминиевых выводов конденсатора с медными проводниками, при установке секции в корпус, следует так расположить узлы склейки, чтобы они были хорошо покрыты заливочной массой и изолированы от торцов секций.

Устройство электролитического конденсатора в бумажном цилиндрическом корпусе показано на рис. 76.

Для конденсаторов, работающих и хранящихся в условиях повышенной влажности и, в особенности, для морозостойких электролитических конденсаторов, в рабочих электролитах которых содержится значительное количество летучих растворителей, защита секций заливочной массой в бумажных пропитанных корпусах оказывается недостаточной.

Секции конденсаторов, предназначенных для работы в тяжелых климатических условиях, помещаются в металлические или пластмассовые корпуса, в которых надежно уплотняются различными способами.

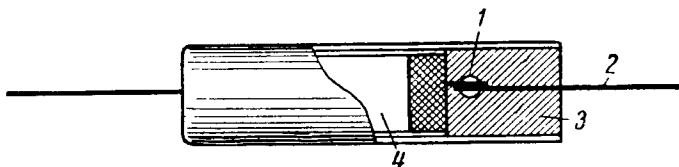


Рис. 76. Электролитический конденсатор в бакелизованном бумажном корпусе

1—склепка проводника с анодным выводом; 2—выводной проводник; 3—заливочная масса; 4—секция

Наиболее распространенным в массовом производстве типом корпуса для электролитических конденсаторов является цилиндрический алюминиевый корпус с крышкой, прессованной из пластмассы; крышка закатывается в корпус на резиновой прокладке.

Типичные конструкции электролитических конденсаторов в алюминиевых цилиндрических корпусах представлены на рис. 77. Во всех конденсаторах этого типа отрицательный вывод соединен с корпусом.

Корпус *а* крепится в шасси аппаратуры при помощи хомута. Корпус *б* на пластмассовой крышке имеет резьбу, на которую для крепления конденсатора навинчивается металлическая или пластмассовая гайка. Алюминиевые корпуса перед сборкой должны быть протравлены в 3—5% растворе едкой щелочи, тщательно отмыты в проточной водопроводной и теплой дистиллированной воде и высушены.

При сборке конденсаторов в алюминиевых корпусах обернутая в бумагу секция устанавливается в корпус и укрепляется в нем бумажным тампоном.

После установки секций в корпуса пространство между стенками корпуса и поверхность торца секции должны быть залиты заливочной массой. В целях улучшения теплоотвода и уменьшения перепада температур между секцией и внешней

средой необходимо при заливке конденсатора заливочной массой стремиться к тому, чтобы между стенками корпуса и секцией не оставалось воздушного зазора. Торец секции нужно покрыть слоем заливочной массы толщиной в несколько миллиметров, однако уровень массы должен быть ниже зига на корпусе с тем, чтобы пластмассовая крышка не садилась на заливку, а между поверхностью компаунда и нижней плоскостью крышки оставался буферный воздушный слой толщиной 5—8 мм.

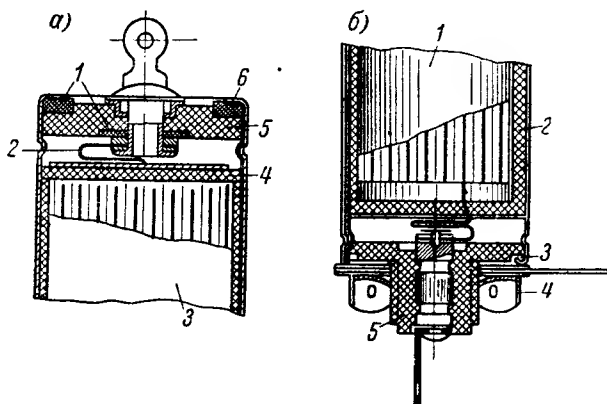


Рис. 77. Электролитические конденсаторы в цилиндрических алюминиевых корпусах

Корпус а: 1—резиновые шайбы; 2—анодный вывод; 3—секция; 4—заливочная масса; 5—панель из пластмассы; 6—катодный вывод
Корпус б: 1—секция; 2—заливочная масса; 3—резиновая шайба; 4—гайка; 5—пробка, прессованная из пластмассы

После заливки конденсатора заливочной массой производится приклепка анодного вывода секции к алюминиевому пистону, запрессованному в крышку, и одновременное крепление внешнего контактного лепестка.

Уплотнение крышки в корпусе конденсатора осуществляется закаткой краев корпуса на резиновую шайбу, помещенную на крышке, как показано на рис. 77, а и б. При закатке катодный вывод прижимается крышкой и резиновой шайбой к стенке корпуса, обеспечивая электрический контакт отрицательной обкладки конденсатора с корпусом.

Поскольку и в сухом электролитическом конденсаторе при прохождении через него тока выделяются газы, в некоторых конструкциях предусматриваются в крышке или стенке корпуса клапаны, устроенные по тому же принципу, что и клапаны в электролитических конденсаторах с жидким электролитом.

Однако резиновое уплотнение пластмассовой крышки не представляет собой герметизации, через которую не могло бы выравниваться избыточное давление внутри корпуса, устанавливающееся с течением времени при прохождении тока через конденсатор, вследствие чего от устройства клапанов в сухих конденсаторах этой конструкции в настоящее время в большинстве случаев отказываются.

Электролитические конденсаторы в алюминиевых корпусах, уплотненные заливкой секций заливочной массой и закаткой пластмассовых крышек на резиновых прокладках, достаточно хорошо изолированы от поглощения воды из внешней среды и от потери летучих фракций электролита вследствие испарения во внешнюю среду. Конденсаторы такой конструкции пригодны для эксплуатации в условиях повышенной влажности и повышенной температуры.

Однако, вследствие относительно быстрого старения резины при длительном воздействии повышенной температуры и, в особенности, при часто повторяющихся воздействиях крайней низкой температуры (от -40 до -60°C) и повышенной температуры, удовлетворительное первоначальное уплотнение с течением времени начинает портиться, и соответственно изменяются электрические характеристики конденсаторов. Не дают достаточно надежной защиты корпуса с резиновым уплотнением и при длительной эксплуатации конденсаторов в условиях пониженного давления окружающей среды.

Для наиболее ответственных применений в аппаратуре, подвергающейся эксплуатации и длительному хранению в тяжелых климатических условиях, применяются методы вакуумплотной герметизации секций электролитических конденсаторов в металлических корпусах.

В конструкциях корпусов для вакуумплотной герметизации электролитических конденсаторов используются те же принципы, что и при герметизации бумажных, слюдяных и других типов конденсаторов.

Различные типы электролитических конденсаторов в герметизированных корпусах изображены на рис. 78.

Корпус *а* представляет собой штампованную луженую железную коробку с впаянным стеклянным изолятором. Корпус крепится в шасси аппаратуры при помощи ушек с отверстиями для болтов.

Корпус *б* изготавливается из белой жести и имеет закатные пропаянные швы. В крышку корпуса также впаян стеклянный изолятор. Такой корпус крепится в шасси аппаратуры при помощи хомута.

При сборке конденсаторов в герметизированных корпусах (рис. 78, *а* и *б*) к анодному и катодному выводам приклепы-

ваются алюминиевой заклепкой гибкие изолированные проводники. Для предупреждения коррозии под действием электролита место склепки обертывается шелковой лакотканью. Секция конденсатора изолируется от стенок корпуса кабельной бумагой, пропитанной парафином. После укладки секций в корпуса, для улучшения теплоотвода и закрепления секции в корпусе производится заливка заливочной массой. Заполнение заливочной массой должно делаться таким образом, чтобы между

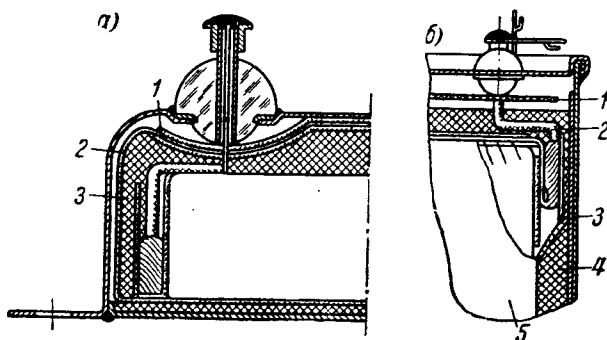


Рис. 78. Герметизированные электролитические конденсаторы

Корпус а: 1—пластинка из слюды; 2—кабельная бумага; 3—заливочная масса;

Корпус б: 1—пластинка из слюды; 2—анодный вывод; 3—кабельная бумага; 4—заливочная масса; 5—секция

уровнем массы и крышкой корпуса оставалось свободное буферное пространство высотой около 5 мм.

Для защиты внутренней поверхности стеклянных изоляторов от закорачивания, при смачивании рабочим электролитом, они изолируются пластинами низкосортной слюды.

Облуженный конец проводника, соединенного с анодным выводом, пропускается через отверстие, проколотое в слюдяной пластине, в трубку изолятора, а конец проводника, соединенного с катодным выводом, припаивается к стенке корпуса.

Для осуществления контакта с отрицательной обкладкой конденсатора на корпусе имеется специальный лепесток, приваренный или припаянный к корпусу.

После сборки конденсатора припаивается дно (корпус а) или закатывается и припаивается крышка (корпус б). Окончательная герметизация корпуса производится запаиванием отверстия трубочки изолятора, через которую пропущен положительный вывод конденсатора, одновременно с припайкой к ней контактного лепестка. Эта операция производится после вторичной формовки конденсаторов.

Сборка конденсаторов в герметизированных корпусах типов *а* и *б* рис. 78 представляет известные трудности вследствие необходимости осуществить возможно более тщательную изоляцию секции от стенок корпуса.

Применение большого количества изоляционных материалов в корпусах этой конструкции чревато опасностью внесения в конденсатор вредных загрязнений вместе с этими материалами.

Вследствие этого более рациональной следует признать новую конструкцию герметизированного электролитического конденсатора в цилиндрическом алюминиевом корпусе (тип ЭГЦ). Поверхность верхней части корпуса в этом конденсаторе покрывается в специальном процессе металлическим покрытием, допускающим после облуживания припайку железной крышки со стеклянным изолятором. Внутренняя сборка секции в этом конденсаторе аналогична сборке секции в уплотненном алюминиевом цилиндрическом корпусе, с той разницей, что анодный вывод соединяется с запаянной трубочкой изолятора, на которой крепится выводной лепесток.

Существуют конструкции герметизированных электролитических конденсаторов, в которых оба вывода изолированы от корпуса двумя стеклянными изоляторами.

В морозостойких конденсаторах, в которых применяются маловязкие рабочие электролиты, как показывают испытания, добиться устойчивого высокого сопротивления изоляции между отрицательным выводом и корпусом не удастся.

С течением времени электролит просачивается через изоляцию секции от корпуса и создает между катодным выводом и корпусом проводящие мостики. Вследствие этого изготовление морозостойких электролитических конденсаторов в герметизированных металлических корпусах с двумя изолированными выводами нецелесообразно.

В случае необходимости иметь надежную изоляцию корпуса от шасси аппаратуры приходится монтировать корпуса на изоляционных прокладках или надевать на корпус изоляционную гильзу.

При вакуумплотной герметизации корпусов электролитических конденсаторов следует иметь в виду, что в них выделяются газы при прохождении через конденсатор электрического тока. Поскольку выход для газов в герметизированном корпусе закрыт, давление внутри корпуса с течением времени эксплуатации возрастает.

Уравнение (71) девятой главы показывает, что давление, которое устанавливается в корпусе конденсатора после определенного промежутка времени эксплуатации, тем меньше, чем меньше ток утечки и чем больше свободное пространство, оставшееся в корпусе конденсаторов.

По этому уравнению обычно и производят приближенный расчет коэффициента заполнения корпусов герметизированных конденсаторов.

Для предупреждения взрыва герметизированного корпуса после рассчитанного времени эксплуатации или в результате случайных перегрузок в некоторых случаях в стенке или крышке корпуса устраивают предохранительный клапан.

Предохранительный клапан представляет собой отверстие небольшого диаметра, под которое подпаяна тонкая луженая медная фольга. Диаметр отверстия в корпусе и толщина фольги должны быть подобраны таким образом, чтобы клапан проби-вался при давлениях несколько меньших, чем критическое да-вление, разрушающее корпус.

Опыт эксплуатации электролитических конденсаторов пока-зывает, что и при отсутствии предохранительного клапана раз-рушение паяных корпусов не происходит в виде взрыва, так как при достижении критического давления внутри корпуса герметизация нарушается по одному из паяных швов. Таким образом, паяные швы создают слабые места в корпусе, кото-рые выполняют функции предохранительного клапана.

После нарушения герметичности корпуса электролитический конденсатор не выходит немедленно из строя.

Однако вследствие того, что секция конденсатора стано-вится доступной внешним воздействиям, при эксплуатации или хранении в условиях повышенной влажности или повышенной температуры характеристики конденсатора довольно быстро ухудшаются.

Промежуточными по степени уплотнения являются конден-саторы в корпусах из термопластичной пластмассы.

Если в качестве материала для изготовления корпуса вы-брать пластмассу с малым коэффициентом влагопроницаемости и высокой механической прочностью, обеспечивающей надеж-ное сцепление с запрессованной механической арматурой, то путем сваривания при нагревании крышки с корпусом можно создать надежное уплотнение секции электролитического кон-денсатора внутри корпуса.

Конденсаторы в корпусах такого типа изображены на рис. 24.

Конденсаторы в пластмассовых корпусах надежнее по уп-лотнению, чем конденсаторы с закатанными на резине крыш-ками, но уступают конденсаторам в паяных металлических корпусах со стеклянными изоляторами.

Преимуществом конденсаторов в пластмассовых корпусах является надежная высокая изоляция обоих выводов от шасси аппаратуры.

Так же как и в электролитических конденсаторах с жидким

электролитом, операции по заготовке анодов, намотке и пропитке секций и сборке конденсаторов приводят к некоторым повреждениям оксидного слоя, отложенного на аноде при первичной формовке, вследствие чего сухие конденсаторы после сборки должны быть подвергнуты вторичной формовке.

Вторичная формовка сухих конденсаторов негерметичной конструкции может производиться как после окончательной сборки, так и до закатки крышки. Вторичная формовка конденсаторов в герметизированных корпусах должна производиться до запайки отверстий в трубчатых изоляторах, так как в противном случае газы, выделившиеся при прохождении через конденсатор количества электричества, необходимого для завершения вторичной формовки, создадут в корпусах конденсаторов довольно значительные избыточные давления.

Вторичная формовка сухих электролитических конденсаторов заключается во включении их на постоянное напряжение, которое медленно поднимается до значения, превосходящего номинальное рабочее напряжение на 5—20%, и в выдержке при этом напряжении в течение времени, достаточного для того, чтобы сила тока в конденсаторах уменьшилась до заданных значений.

Поскольку теплоотвод в сухих электролитических конденсаторах затруднен, скорость подъема напряжения и сила тока в конденсаторах должны тщательно регулироваться. Вторичная формовка сухих конденсаторов должна выполняться в таком режиме, чтобы конденсаторы не успевали сколько-нибудь заметно разогреться.

Наиболее рациональным способом вторичной формовки является включение конденсаторов одинаковой емкости и с одинаковым рабочим напряжением по схеме, изображенной на рис. 79.

Питание схемы осуществляется от генератора или выпрямителя с плавной регулировкой напряжения.

Величина и мощность сопротивлений, включенных последовательно с каждым конденсатором, выбираются так, чтобы при коротком замыкании в конденсаторе не был поврежден источник питания и не перегорело бы сопротивление.

В качестве части или всего сопротивления, включенного последовательно с каждым конденсатором, могут быть использованы лампы накаливания. Применение ламп позволяет определять по свечению закороченный или дефектный конденсатор.

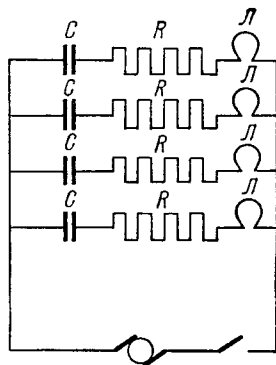


Рис. 79. Схема включения электролитических конденсаторов для вторичной формовки

Вторичная формовка в период подъема напряжения ведется при токах от 2 до 5 *ма* на конденсатор. После достижения напряжения формовки конденсаторы выдерживаются под этим напряжением до тех пор, пока ток утечки не снизится до значений, меньших на 20—30%, чем максимально допускаемый ток утечки для конденсаторов формуемого типонаминала.

Так, например, если для конденсатора емкостью 10 *мкф* на рабочее напряжение 450 *в* максимально допускаемый ток утечки равен 0,55 *ма*, то вторичную формовку следует заканчивать не раньше, чем ток утечки снизится до значений 0,4—0,45 *ма*.

Для удобства контроля тока утечки во время вторичной формовки последовательно с каждым конденсатором устраивается гнездо с пружинным контактом, которое позволяет простым введением штекера присоединить к конденсатору миллиамперметр.

Вторичная формовка ведется на стендах, представляющих собой шкафы с полками, на которых расположены зажимы, обеспечивающие быструю установку конденсаторов и надежный электрический контакт выводов.

После установки конденсаторов шкафы закрываются ограждением с блокировкой и на них подается напряжение.

В некоторых случаях вторичную формовку проводят при повышенной температуре. Для повышения температуры в стендах целесообразно устраивать электрические нагреватели, позволяющие поднять температуру внутри шкафов до 60—70° С.

Таблица 42

Напряжения и ориентировочная продолжительность вторичной формовки морозостойких электролитических конденсаторов

Рабочее напряжение конденсаторов, <i>в</i>	Напряжение вторичной формовки, <i>в</i>	Ориентировочная продолжительность подъема напряжения, час.	Ориентировочная продолжительность выдержки при полном напряжении вторичной формовки, час.
8	10	2—3	5—6
12	14	2—3	5—6
20	22	2—3	5—6
30	33	3—4	5—6
50	55	3—4	6—8
150	165	4—5	8—10
300	320	6—7	12—14
400	425	8—10	18—20
450	475	10—12	20—25
500	525	12—15	25—30

В табл. 42 указаны напряжения формовки для морозостойких конденсаторов на различные рабочие напряжения и ориентировочные времена формовки.

При вторичной формовке сухих электролитических конденсаторов с вязкими пастообразными электролитами продолжительность формовки уменьшается на 40—50%.

После вторичной формовки в конденсаторах герметизированной конструкции окончательно запаиваются крышки и отверстия в трубочках изоляторов.

Запаянные корпуса проверяются на герметичность путем погружения конденсаторов в нагретый до 95—100°С этиленгликоль.

Наличие отверстий или слабых мест в пайке швов и изоляторов определяется по выделению пузырьков воздуха.

Конденсаторы, в которых обнаружено нарушение герметичности, передаются паяльщикам для исправления.

После проверки герметичности конденсаторы окрашиваются защитной эмалью.

Поскольку при проверке герметичности и сушке после окраски герметизированные конденсаторы подогреваются без приложенного к их выводам напряжения, после каждой из этих операций их следует подвергнуть включению под напряжением на стендах для вторичной формовки с выдержкой под напряжением вторичной формовки в течение 2—4 час.

§ 18. Электролитические конденсаторы с танталовыми анодами

В первой части книги было показано, что среди вентильных металлов наиболее интересными характеристиками отличаются алюминий и тантал. Вследствие дороговизны и дефицитности тантала господствующее положение в производстве электролитических конденсаторов занял алюминий. Однако стремление уменьшить габариты, повысить надежность и улучшить электрические характеристики привело к разработке электролитических конденсаторов с танталовыми анодами [Л. 48].

Оксидный слой на тантале отличается от оксидного слоя на алюминии более высоким значением диэлектрической проницаемости и более высоким равновесным значением напряженности электрического поля в конце формовки.

Значения этих величин для алюминия и тантала, установленные в первой части книги, равны соответственно:

	Алюминий	Тантал
ϵ	10	11,6
E	$6,4 \cdot 10^6$ в/см	$12,2 \cdot 10^6$ в/см

Если рабочая напряженность поля в оксидных слоях на алюминии имеет значение $5 \cdot 10^6$ в/см, то в оксидном слое на тантале она может быть принята равной $10 \cdot 10^6$ в/см.

Соответственно этому формула (17) для удельного объема электролитического конденсатора с танталовым анодом примет вид:

$$v_{уд} = 0,087 U_{раб} d \text{ [см}^3\text{/мкф]}. \quad (78)$$

Таким образом, теоретический удельный объем секции сухого электролитического конденсатора с танталовым анодом, при прочих равных условиях, приблизительно в 2,5 раза меньше удельного объема секции конденсатора с алюминиевым анодом.

Помимо этого, более высокая механическая прочность тантала позволяет применять для анодов более тонкую фольгу, что также приводит к уменьшению габаритов танталового электролитического конденсатора.

С электрохимической точки зрения тантал представляет существенные преимущества по сравнению с алюминием, так как позволяет применять в качестве формовочных и рабочих электролитов широкий ассортимент соединений.

Свобода в выборе состава рабочего электролита дает возможность подбора таких соединений, которые обеспечивают весьма низкое удельное сопротивление рабочих электролитов в широком интервале температур, что значительно улучшает температурную и частотную зависимость емкости и тангенса угла потерь танталовых электролитических конденсаторов.

Химическая стойкость тантала обеспечивает также более длительный срок службы и меньшее изменение характеристик танталовых конденсаторов при длительном хранении.

В настоящее время разработаны образцы жидкостных и сухих электролитических конденсаторов с танталовыми анодами.

В конденсаторе с жидким электролитом в качестве анода используется пористый цилиндр, изготовленный прессованием из порошка тантала с последующим спеканием в вакууме. Такой метод изготовления анода позволяет достигать 40—50-кратного увеличения поверхности по сравнению со сплошным телом одинаковых размеров.

Для уменьшения последовательного сопротивления в конденсаторах с таким анодом должен применяться рабочий электролит с очень малым удельным сопротивлением. В качестве такого электролита используется водный раствор хлористого лития.

Корпус конденсатора, который служит в данном случае и катодом, изготавливается из серебра. Применение серебра обес-

печивает, благодаря хорошему смачиванию, малое переходное сопротивление контакта между электролитом и корпусом и устойчивость к коррозии в агрессивных электролитах.

Конденсаторы с жидким электролитом со спеченным пористым анодом изготавливаются на рабочие напряжения до 60—70 в, так как применение сильно проводящих рабочих электролитов приводит к относительно низкому напряжению искрения.

Электrolитические конденсаторы сухого типа изготавливаются аналогично конденсаторам с алюминиевым анодом.

Секция конденсатора наматывается из двух лент танталовой фольги, одна из которых (анод) оксидирована. Ленты разделены двумя слоями прокладки, пропитанной рабочим электролитом.

Вследствие химической устойчивости тантала и окиси тантала в конденсаторе сухого типа могут применяться рабочие электролиты, содержащие сильно диссоциирующие соединения, обеспечивающие малое удельное объемное сопротивление в широком интервале рабочих температур. Для сухих электrolитических конденсаторов рабочие электролиты составляются на основе гликолей и представляют собой вязкие жидкости. При надлежащем выборе рабочего электролита конденсаторы сухого типа мало изменяют емкость и тангенс угла потерь с изменением температуры до -60°C даже при частоте 1 кГц. Зависимость емкости и тангенса угла потерь при частоте 1 кГц от температуры представлена на рис. 80.

Вследствие высокой ионной концентрации таких рабочих электролитов напряжение искрения в них не очень высоко, что ограничивает рабочее напряжение сухих электrolитических конденсаторов с танталовым анодом величиной 150 в.

В связи с химической активностью рабочих электролитов сухие танталовые электrolитические конденсаторы помещаются в корпуса, представляющие собой серебряные медные трубки, уплотненные с торцов резиновыми пробками.

Наряду с повышенной морозостойкостью и стабильностью при длительном хранении и эксплуатации, сухие танталовые электrolитические конденсаторы отличаются от алюминиевых

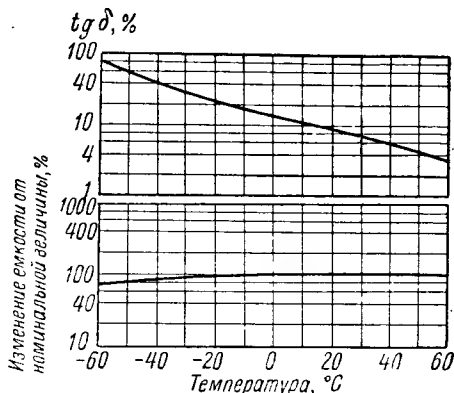


Рис. 80. Зависимость емкости и тангенса угла потерь сухого электrolитического конденсатора с танталовым анодом от температуры при частоте 1 кГц

конденсаторов значительно более высоким сопротивлением изоляции.

Так, например, сухой танталовый конденсатор при температуре 25°C после выдержки в течение 10 мин. под рабочим напряжением имеет постоянную времени $70 \text{ мгом} \cdot \text{мкф}$ и после выдержки в течение 30 мин. — $150 \text{ мгом} \cdot \text{мкф}$, а алюминиевый конденсатор в этих условиях имеет соответственно 15 и $30 \text{ мгом} \cdot \text{мкф}$. При температуре 60°C , после выдержки в течение 30 мин., танталовый конденсатор имеет постоянную времени $40 \text{ мгом} \cdot \text{мкф}$, а алюминиевый — около $20 \text{ мгом} \cdot \text{мкф}$.

Разработки танталовых электролитических конденсаторов начаты сравнительно недавно. По полученным в настоящее время результатам можно ожидать, что их более высокая надежность в условиях эксплуатации и хранения и лучшие электрические характеристики по сравнению с алюминиевыми конденсаторами обеспечат им определенное место в радиоаппаратуре.

§ 19. Особенности конструкции и технологии неполярных электролитических конденсаторов и электролитических конденсаторов переменного тока

Сухой неполярный электролитический конденсатор отличается от обычного полярного конденсатора тем, что обе его обкладки изготавливаются из одинаковых заформованных при одном и том же напряжении алюминиевых лент (анодов).

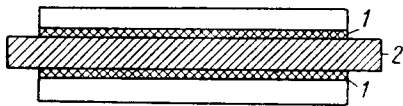


Рис. 81. Схема расположения обкладок и пропитанных рабочим электролитом прокладок в неполярном электролитическом конденсаторе

1—оксидный слой; 2—прокладки

Схема расположения обкладок и прокладок, пропитанных рабочим электролитом, в неполярном конденсаторе представлена на рис. 81.

Подготовка алюминия, первичная формовка, пропитка рабочим электролитом и сборка при изготовлении неполярных

электролитических конденсаторов ничем не отличаются от соответствующих операций для полярных электролитических конденсаторов.

Некоторые отличия имеются при намотке секций, поскольку вместо катодной фольги в секцию закладывается вторая анодная пластина.

Вторичная формовка неполярных конденсаторов выполняется в том же режиме, что и для полярных конденсаторов, с той разницей, что она производится последовательно для каждой обкладки конденсатора, вследствие чего требует в два раза больше времени.

Конструктивно неполярный конденсатор отличается тем, что должен иметь во всех случаях два изолированных вывода.

Поскольку в электролитическом конденсаторе не удается обеспечить достаточно высокого сопротивления изоляции обкладок от корпуса, при использовании для неполярных конденсаторов металлических корпусов, они должны изолироваться от шасси аппаратуры. Для этой цели на металлический корпус неполярного конденсатора обычно надевают гильзу из пропитанной воском или бакелизированной бумаги.

Как было показано в четвертой главе, емкость неполярного электролитического конденсатора при одинаковой площади обкладок в два раза меньше емкости обычного полярного электролитического конденсатора.

Электрические характеристики и их температурная и частотная зависимости при одинаковом качестве материалов и одинаковой технологии для неполярных и полярных электролитических конденсаторов идентичны.

Конденсаторы, собранные как неполярные электролитические конденсаторы, могут применяться и для включения в цепь переменного тока.

Эквивалентная схема электролитического конденсатора переменного тока представлена на рис. 82.

На этом рисунке C —емкость оксидных слоев на каждой обкладке, а R —сопротивление обкладки, пропитанной электролитом. При включении электролитического конденсатора в цепь переменного тока, как было показано в четвертой главе, емкость конденсатора равна емкости двух последовательно включенных оксидных слоев на обеих обкладках, но в течение каждого полупериода к одному из оксидных слоев приложено полное действующее в цепи напряжение.

Соответственно этому напряжение формовки обкладок электролитического конденсатора переменного тока можно определить из соотношения:

$$U_{\phi} = 1,15 U_{\text{раб}} \sqrt{2}, \quad (79)$$

где $U_{\text{раб}}$ —эффективное значение рабочего напряжения переменного тока, а множитель 1,15 устанавливает превышение формовочного напряжения над амплитудой рабочего напряжения.

Наиболее широкое применение электролитические конденсаторы переменного тока получили в пусковых цепях однофазных асинхронных двигателей малой мощности, применяемых

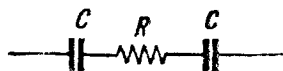


Рис. 82. Эквивалентная схема электролитического конденсатора переменного тока

в качестве привода в бытовых холодильных установках, стиральных машинах, пылесосах и т. п.

Для обеспечения необходимого вращающего момента в таких двигателях на время пуска приключается пусковая обмотка, содержащая конденсатор емкостью 100—200 мкф на рабочее напряжение 127—220 в. После окончания пускового периода эта обмотка отключается посредством центробежного выключателя или реле. Таким образом, электролитический конденсатор включен в цепь переменного тока в течение нескольких секунд пускового периода и затем выключается до нового пуска.

Конструкция и габариты пусковых электролитических конденсаторов должны быть выбраны так, чтобы в промежутке времени между включениями двигателя энергия, выделившаяся в конденсаторе во время пуска, успевала рассеиваться и конденсатор работал без опасных перегревов.

К пусковому электролитическому конденсатору предъявляют требования минимальных габаритов. Вследствие этого для изготовления обкладок пускового конденсатора применяется травленая фольга с 5—6-кратным увеличением поверхности.

Поскольку пусковые конденсаторы имеют малые габариты, для обеспечения устойчивой их работы, при выборе материала прокладки и состава рабочего электролита, следует добиваться получения малой величины последовательного сопротивления и минимального тангенса угла потерь конденсатора.

Согласно формуле (33) сопротивление прокладки, пропитанной рабочим электролитом, равно:

$$r_{\varphi} = \rho \frac{l}{S} \varphi,$$

где

ρ —удельное объемное сопротивление электролита;

l —толщина прокладки;

S —площадь обкладки и

φ —коэффициент проницаемости прокладки.

Соответственно этому при изготовлении пусковых электролитических конденсаторов в качестве прокладки обычно применяют не бумагу, а ткань—марлю или перкаль,—для которых коэффициент проницаемости в 5—6 раз меньше, чем для бумаги.

В качестве рабочего электролита для пусковых электролитических конденсаторов используют маловязкие составы на основе этиленгликоля с возможно меньшим удельным сопротивлением.

В остальном конструкция и способы производства пусковых электролитических конденсаторов переменного тока ничем не

отличаются от конструкции и технологии неполярных электролитических конденсаторов.

Тепловой расчет электролитического конденсатора, предназначенного для длительного непрерывного включения в цепь переменного тока, приведенный в шестой главе, показал, что такие конденсаторы могут конкурировать по габаритам с современными металобумажными конденсаторами при рабочих напряжениях ниже 50 в.

Для получения в электролитических конденсаторах переменного тока минимальных значений тангенса угла потерь обкладки этих конденсаторов изготавливаются из гладкой фольги.

Исследования показали, что оксидный слой на алюминии, устойчиво работающий при воздействии переменного напряжения, получается при формовке в растворе 6 г борной кислоты и 0,25 г буры в 1 л дистиллированной воды. Существенно, чтобы при формовке в таком электролите температура раствора в ванне в течение всего процесса формовки имела значения в пределах 15—20°С и во всяком случае не превосходила 25°С. Напряжение формовки анодов электролитического конденсатора переменного тока должно равняться 4—4,5-кратному значению рабочего напряжения переменного тока.

Так же как и в пусковых электролитических конденсаторах, в конденсаторах для длительного включения в цепь переменного тока в качестве прокладок следует применять ткани, имеющие по сравнению с бумагой более низкое значение коэффициента проницаемости ϵ .

Для пропитки прокладок должны применяться маловязкие рабочие электролиты на основе этиленгликоля, имеющие малое удельное сопротивление.

Вторичная формовка электролитических конденсаторов переменного тока, так же как и в случае неполярных и пусковых конденсаторов, должна выполняться последовательно для каждой обкладки, причем для конденсаторов переменного тока напряжение на каждой обкладке доводится до значения, равного напряжению формовки.

Электролитические конденсаторы переменного тока, изготовленные описанным выше способом, устойчиво работают в цепях частоты 50 гц при температуре окружающей среды до 50—60°С.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Глава одиннадцатая

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

§ 1. Ток утечки и сопротивление изоляции электролитических конденсаторов

Сила тока, протекающего через электролитический конденсатор при наложении на него напряжения, и сопротивление изоляции, вычисленное по этому току и напряжению, в сильной степени зависят от ряда факторов.

Важнейшими технологическими факторами, определяющими ток утечки и сопротивление изоляции электролитического конденсатора, являются чистота металла анодной пластины и реактивов, использованных для приготовления рабочего электролита, способ и режим первичной формовки оксидного слоя, состав и консистенция рабочего электролита.

Так же как в конденсаторах других типов, ток утечки и сопротивление изоляции электролитических конденсаторов зависят от температуры, величины приложенного напряжения (напряженности поля в диэлектрике) и времени, протекшего с момента приложения напряжения, причем зависимость от двух последних факторов в электролитических конденсаторах выражена гораздо более резко, чем в конденсаторах других типов.

В отличие от конденсаторов с другими диэлектриками ток утечки и сопротивление изоляции электролитических конденсаторов сильно зависят от времени, в течение которого конденсаторы хранились без включения под напряжение.

Вследствие резкой зависимости тока утечки и сопротивления изоляции электролитических конденсаторов от напряжения и времени, для определенности принято характеризовать эти кон-

денсаторы теми значениями тока утечки и сопротивления изоляции, которые устанавливаются через 10 мин. после включения под номинальное рабочее напряжение постоянного тока.

Несмотря на то, что в настоящее время в производстве электролитических конденсаторов применяются чрезвычайно чистые материалы и реактивы, а в технологии формовки и подбора рабочих электролитов, благодаря длительному производственному опыту достигнут значительный прогресс, сопротивление изоляции электролитических конденсаторов относительно низко и резко уступает сопротивлению изоляции конденсаторов с другими диэлектриками.

Для количественного сравнения в табл. 43 сопоставлены значения постоянной времени при температуре 20°С, достигаемые в лучших современных электролитических конденсаторах различных типов, со значениями постоянной времени современных конденсаторов других типов.

Таблица 43

Наименование конденсатора	Постоянная времени при 20°С, мгом · мкф
Электролитический конденсатор с жидким электролитом	5
Электролитический конденсатор сухого типа, морозостойкий	10
Электролитический конденсатор сухого типа с вязким рабочим электролитом	50
Слюдяной конденсатор	500— 1 000
Бумажный и металлобумажный конденсатор	1 000— 10 000
Стирофлексный конденсатор	50 000—100 000

При наложении на электролитический конденсатор номинального рабочего напряжения в первые несколько десятков секунд ток утечки быстро убывает. С течением времени скорость спада тока утечки уменьшается, однако медленное убывание его может наблюдаться в течение нескольких десятков минут.

Характерные зависимости тока утечки от времени для электролитических конденсаторов различных типов приведены на рис. 83. Как видно из этого рисунка и данных табл. 43, существенное влияние на величину тока утечки оказывают вязкость и удельное сопротивление рабочего электролита. При одинаковой чистоте материалов ток утечки в конденсаторах с менее вязким и более проводящим рабочим электролитом—больше. Вследствие этого электролитические конденсаторы с жидким

электролитом и сухие морозостойкие электролитические конденсаторы, в которых рабочие электролиты имеют малую вязкость и более низкое удельное сопротивление, отличаются повышенными токами утечки.

Такая закономерная зависимость тока утечки от вязкости и удельного сопротивления рабочих электролитов свидетельствует

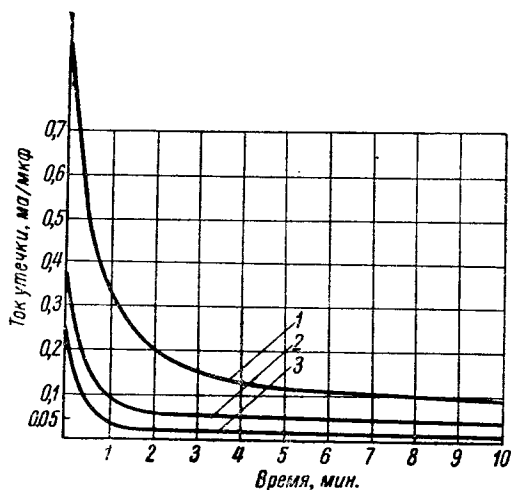


Рис. 83. Зависимость тока утечки от времени для электролитических конденсаторов на 450 в рабочего напряжения различных типов

1—электролитический конденсатор с жидким электролитом; 2—морозостойкий сухой электролитический конденсатор и 3—сухой электролитический конденсатор с вязким электролитом

о том, что в оксидном слое имеются сквозные поры, часть которых остается заполненной рабочим электролитом при анодном включении конденсатора и представляет таким образом пути, по которым замыкается ток.

В электролитических конденсаторах на рабочие напряжения выше 300 в, после непродолжительного хранения без включения под напряжение, зависимость тока утечки от времени иногда отличается от представленной на рис. 83.

В таких конденсаторах в первые минуты после включения ток утечки убывает, затем в течение нескольких минут возрастает, проходит через максимум и вновь убывает до малых значений. Характерная зависимость тока утечки от времени для этих конденсаторов представлена на рис. 84.

Возрастание тока утечки со временем часто является следствием попадания в конденсатор загрязнений, вызывающих коррозию на анодной пластине или выводе. В этом случае рост

тока утечки является признаком недоброкачества конденсатора и непригодности его для эксплуатации и длительного хранения.

Однако во многих случаях зависимость тока утечки от времени, подобная изображенной на рис. 84, имеет место в конденсаторах, свободных от каких-либо загрязнений и пригодных для длительной эксплуатации и хранения. В этом случае максимум в зависимости тока утечки от времени связан, повиди-

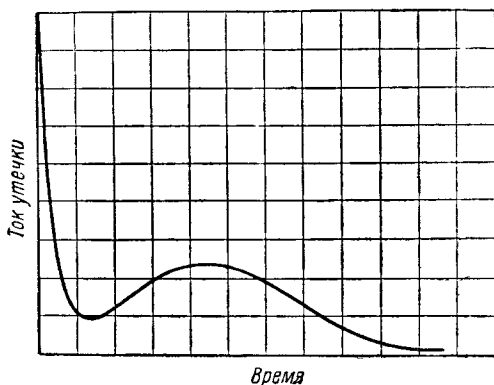


Рис. 84. Зависимость тока утечки от времени для конденсаторов на высокие рабочие напряжения после непродолжительного хранения

мому, с мало исследованными процессами образования объемных зарядов или двойных слоев вблизи границы между оксидным слоем и рабочим электролитом.

В условиях производства чрезвычайно важно иметь способ, позволяющий различить конденсаторы, в которых возрастание тока утечки вызвано загрязнениями и началом коррозии анодов, от конденсаторов, в которых возрастание тока утечки не связано с необратимыми повреждениями.

Наиболее эффективным способом для быстрого определения характера возрастания тока утечки является нагревание конденсаторов в течение нескольких часов при температуре 70 — 80°С. Если в конденсаторе имеются загрязнения, то такое нагревание приводит обычно к прогрессирующим разрушениям, и при включении конденсатора после нагревания ток утечки уже не снижается до нормальных значений.

В конденсаторах, не имеющих органических дефектов, после нагревания в зависимости тока утечки от времени исчезает максимум, и ток утечки монотонно снижается с течением времени.

Характерные зависимости тока утечки в электролитических конденсаторах от напряжения представлены на рис. 85 и от температуры на рис. 86.

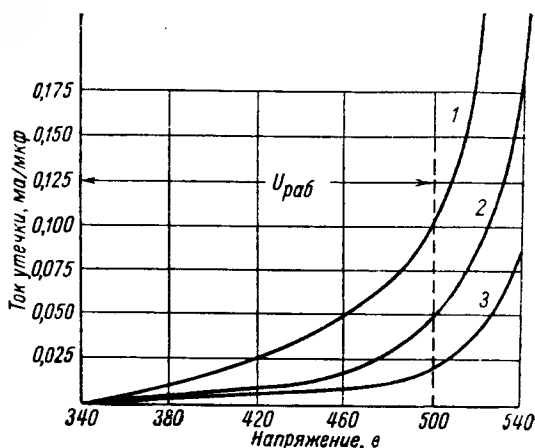


Рис. 85. Зависимость тока утечки от напряжения для электролитических конденсаторов на 500 в рабочего напряжения. Обозначения кривых те же, что на рис. 83

Как видно из этих рисунков, в электролитических конденсаторах всех типов наблюдается резкое возрастание тока утечки с повышением напряжения, причем наиболее быстрое увеличение тока утечки с повышением напряжения наблюдается при напряжениях, превосходящих номинальное рабочее напряжение и приближающихся к напряжению формовки анодов.

Для зависимости тока утечки от температуры также характерно резкое увеличение тока с повышением температуры, причем из рис. 86 видно, что в морозостойких конденсаторах, в которых применяются рабочие электролиты с меньшей температурной зависимостью удельного сопротивления, наблюдается и менее резко выраженная зависимость тока утечки от температуры.

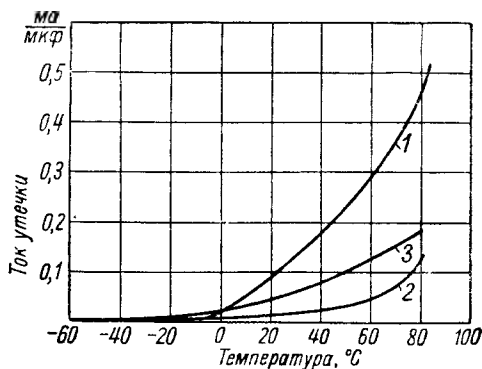


Рис. 86. Зависимость тока утечки от температуры для электролитических конденсаторов на 450 в рабочего напряжения. Обозначения кривых те же, что на рис. 83

Наблюдаемые зависимости достаточно хорошо укладываются в рамки закономерностей, установленных в первой части книги для электропроводности оксидных слоев на алюминии.

Быстрое возрастание токов утечки с повышением напряжения связано с тем, что при значениях напряженности электрического поля, которые имеют место в оксидном слое на алюминии, его электропроводность сильно возрастает с увеличением напряженности поля. Когда напряжение на конденсаторе приближается к напряжению формовки, ионная составляющая тока в диэлектрике резко возрастает и начинается формовка оксидного слоя.

Температурная зависимость тока утечки в электролитических конденсаторах может быть объяснена возрастанием электронной и ионной составляющей тока в оксидном слое, а также уменьшением удельного сопротивления рабочих электролитов в сквозных порах при повышении температуры.

§ 2. Емкость и тангенс угла потерь электролитических конденсаторов

Как было показано в пятой главе, емкость и тангенс угла потерь электролитических конденсаторов весьма сильно зависят от температуры и частоты пульсирующего напряжения. Эта зависимость в значительной степени определяется величиной последовательного сопротивления, которое представляет собой рабочий электролит или прокладка, пропитанная рабочим электролитом. Соответственно этому характер зависимости емкости и тангенса угла потерь от температуры и частоты определяется природой рабочего электролита, а в сухих электролитических конденсаторах и структурой прокладки.

Зависимость емкости от температуры для сухих морозостойких электролитических конденсаторов с бумажными и тканевыми прокладками и различными рабочими электролитами в области низких температур приведена на рис. 37 пятой главы.

Характерные зависимости емкости от температуры для электролитических конденсаторов с гладкими и травленными анодами при повышенных температурах приведены на рис. 87.

Тангенс угла потерь электролитических конденсаторов относительно высок. Для современных электролитических конденсаторов на рабочие напряжения от 150 до 500 в значения тангенса угла потерь при частоте 50 гц и температуре 20°С лежат в пределах от 0,02 до 0,1, а для конденсаторов на более низкие рабочие напряжения — от 0,04 до 0,15.

С изменением температуры и частоты тангенс угла потерь электролитических конденсаторов резко изменяется.

На рис. 88 представлены зависимости тангенса угла потерь от температуры при частоте 50 гц для электролитических конденсаторов на 450 в рабочего напряжения.

Из рис. 37 и 88 видно, что при одинаковой конструкции конденсаторов температурная зависимость емкости и тангенса угла потерь тем больше, чем больше сопротивление слоя электролита в конденсаторе.

Соответственно этому наибольшие изменения емкости и тангенса угла потерь при изменении температуры наблюдаются в

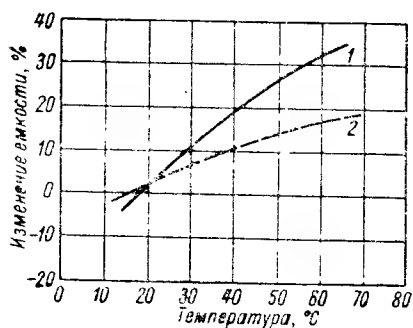


Рис. 87. Зависимость емкости от температуры для конденсаторов с гладкими (2) и травленными (1) анодами

конденсаторах с жидким электролитом и в сухих электролитических конденсаторах с вязким рабочим электролитом, имеющим резкую температурную зависимость удельного сопротивления. Морозостойкие электролитические конденсаторы, в которых применяются рабочие электролиты с более пологой температурной зависимостью удельного сопротивления, обнаруживают и значительно меньшую зависимость емкости и тангенса угла потерь от температуры. В конденсаторах из травленной фольги, в

которых последовательное сопротивление на единицу емкости, при прочих равных условиях, возрастает пропорционально степени травления анода, температурная зависимость емкости и тангенса угла потерь выражена резко.

По этой же причине для конденсаторов на низкие рабочие напряжения температурная зависимость емкости и тангенса угла потерь также выражена резко, чем для конденсатора на более высокие рабочие напряжения.

Поскольку наряду с удельным сопротивлением рабочего электролита сопротивление прокладки определяется ее толщиной и коэффициентом проницаемости прокладки ϵ , при прочих равных условиях лучшие температурные характеристики имеют конденсаторы с такими прокладками, для которых произведение из толщины на коэффициент ϵ меньше. В этом смысле для морозостойких конденсаторов существенный интерес имеют ткани — батист, перкаль и вольта, — которые, хотя и превосходят по толщине тонкие сорта прокладочных бумаг, но имеют настолько меньшие значения коэффициента ϵ , что произведение толщины прокладки на коэффициент ϵ для них меньше, чем для прокладочных бумаг.

Частотная зависимость емкости и тангенса угла потерь электролитических конденсаторов также в сильной степени определяется величиной последовательного сопротивления конденсатора. Соответственно этому влияние удельного сопротивления рабочего электролита, толщины и коэффициента проницаемости прокладки, степени травления анода и величины рабочего напряжения в частотной зависимости емкости и тангенса угла потерь электролитических конденсаторов проявляется так же, как и в температурной зависимости этих величин.

Типичные зависимости емкости и тангенса угла потерь от частоты для сухих электролитических конденсаторов представлены на рис. 38, 39 и 40 в пятой главе.

Характерной для электролитических конденсаторов является также зависимость тангенса угла потерь от величины напряжения переменного тока, при котором производится измерение. Влияние величины напряжения на тангенс угла потерь конденсатора определяется, помимо, увеличением тангенса угла диэлектрических потерь в оксидном слое при повышении напряженности переменного электрического поля в нем, иллюстрированном рис. 12. Как видно из этого рисунка, увеличение напряженности поля в три раза приводит к увеличению тангенса угла диэлектрических потерь в оксидном слое в два раза.

Соответственно этому при повышении напряжения переменного тока тангенс угла потерь конденсатора увеличивается.

§ 3. Изменения характеристик электролитических конденсаторов при длительной эксплуатации

Скорость изменения основных характеристик конденсаторов в условиях эксплуатации представляет существенный интерес, так как определяет срок службы конденсаторов в аппаратуре.

Для электролитических конденсаторов ход изменения основных характеристик—тока утечки, емкости и тангенса угла по-

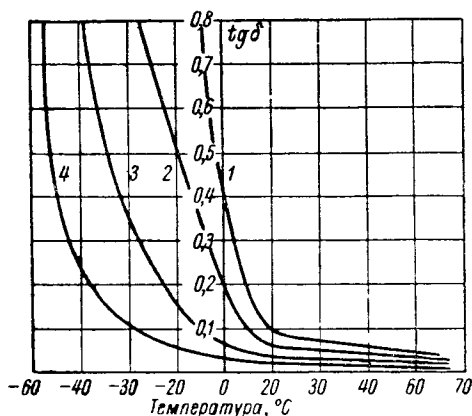


Рис. 88. Зависимость тангенса угла потерь от температуры для конденсаторов на 450 в рабочего напряжения различных типов
1—конденсатор с жидким электролитом; 2—сухой электролитический конденсатор с вязким электролитом; 3—сухой морозостойкий конденсатор с травленным анодом; 4—сухой морозостойкий конденсатор с гладким анодом

терь—при одинаковом качестве материалов в значительной степени зависит от условий эксплуатации.

Существенное значение имеет также конструкция корпуса конденсатора и характер уплотнения, определяющие взаимодействие секции и рабочего электролита с внешней средой.

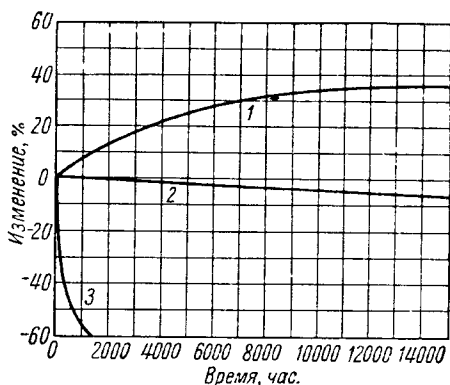


Рис. 89. Зависимость емкости, тангенса угла потерь и тока утечки от времени эксплуатации при комнатной температуре для конденсаторов с жидким электролитом

1—тангенс угла потерь; 2 —емкость; 4—ток утечки

рабочего электролита, связанные в одних случаях с потерей воды или летучих фракций, что приводит к уменьшению емкости, увеличению тангенса угла потерь и ухудшению их температурной и частотной зависимости и, наоборот, в других случаях—с поглощением воды из окружающей среды, что приводит к увеличению тока утечки и понижению напряжения искрения.

В электролитических конденсаторах с жидким электролитом преобладающее значение имеют два первых фактора, вследствие чего при длительной эксплуатации обычно наблюдается постепенное уменьшение емкости и увеличение тангенса угла потерь конденсаторов. Если при изготовлении конденсаторов употреблялись достаточно чистые материалы и реактивы и в процессе работы не возникает коррозионных разрушений на аноде и анодном выводе, то ток утечки с течением времени эксплуатации уменьшается.

Характерные зависимости емкости, тангенса угла потерь и тока утечки от времени при воздействии номинального рабочего напряжения постоянного и переменного токов при комнатной температуре для электролитического конденсатора с жидким электролитом приведены на рис. 89.

Основными причинами, вызывающими изменение характеристик электролитических конденсаторов при эксплуатации, являются:

1) продолжающаяся медленная формовка оксидного слоя на аноде, приводящая к увеличению его толщины и соответственному уменьшению емкости конденсатора;

2) формовка оксидного слоя на катоде под действием составляющей напряжения переменного тока, приводящая к уменьшению емкости и увеличению тангенса угла потерь конденсатора;

3) изменения состава ра-

При повышенной температуре процессы изменения емкости и тангенса угла потерь ускоряются; однако и при температурах до -60°C изменения электрических характеристик конденсатора в течение длительного времени столь незначительны, что не оказывают существенного влияния на работу узлов, в которых обычно применяются электролитические конденсаторы с жидким электролитом.

Срок службы конденсатора с жидким электролитом ограничивается тем временем, в течение которого уровень рабочего электролита в корпусе вследствие испарения через клапанное устройство понизится настолько, что анод начнет выступать над поверхностью электролита. После этого на границе раздела анод—электролит возникает искрение, приводящее к коррозии, увеличивается ток утечки и нарушается нормальная работа конденсатора. Однако даже при температуре $50-60^{\circ}\text{C}$ такие нарушения обычно наступают через 15—20 тыс. часов эксплуатации.

В сухих электролитических конденсаторах изменение характеристик с течением времени эксплуатации вызывается всеми тремя упомянутыми выше факторами.

Для сухих электролитических конденсаторов, предназначенных для эксплуатации в ограниченном интервале температур, в которых применяются вязкие рабочие электролиты, характер изменения тока утечки, емкости и тангенса угла потерь с течением времени эксплуатации при нагрузке полным номинальным рабочим напряжением постоянного и переменного токов при температуре 20°C и 60°C представлен на рис. 90. Кривые на этом рисунке относятся к конденсаторам, корпуса которых не имеют достаточно надежного уплотнения. Как видно из этого рисунка, повышение температуры приводит к резкому ускорению процесса изменения емкости и тангенса угла потерь. Столь значительное изменение емкости и тангенса угла потерь с течением времени при повышенных температурах объясняется испарением воды из рабочего электролита, что приводит к увеличению его удельного сопротивления.

При эксплуатации конденсаторов в корпусах с плохим уплотнением в среде с повышенной влажностью, вместо испарения воды из рабочего электролита может происходить поглощение им воды из окружающей среды. В этом случае обычно наблюдается некоторое возрастание емкости и тока утечки и убывание тангенса угла потерь с течением времени, что связано с уменьшением удельного сопротивления рабочего электролита при поглощении воды.

Наиболее опасным с эксплуатационной точки зрения результатом поглощения воды рабочим электролитом является возрастание тока утечки, которое в конденсаторах на высокие

рабочие напряжения может привести к нарушению теплового равновесия и выходу конденсаторов из строя вследствие перегрева. Поглощение рабочим электролитом воды приводит также к понижению напряжения искрения, что в конденсаторах на высокие рабочие напряжения может вызвать появление искрения при рабочем напряжении. Появление искрения ведет к местным перегревам и коррозионному разрушению анодов.

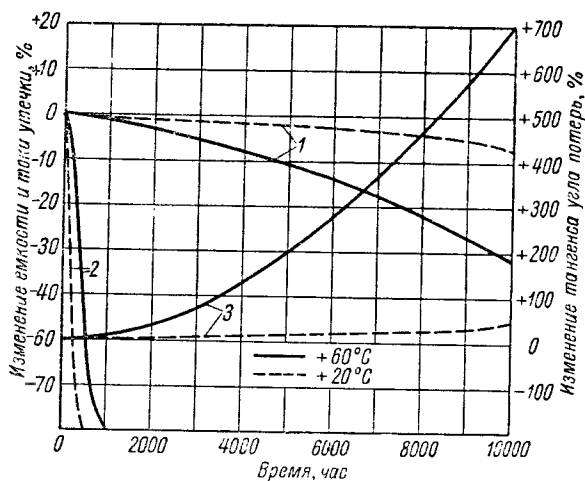


Рис. 90. Зависимость емкости, тангенса угла потерь и тока утечки от времени эксплуатации при 20 и 60°C для сухого электролитического конденсатора в корпусе с плохим уплотнением

1 — емкость; 2 — ток утечки; 3 — тангенс угла потерь

Применение корпусов с хорошим уплотнением, например металлических с резиновыми уплотняющими шайбами или герметизированных, замедляет изменение характеристик с течением времени эксплуатации.

Аналогичный характер имеет изменение емкости и тангенса угла потерь морозостойких электролитических конденсаторов при длительной эксплуатации.

Для уменьшения температурной зависимости удельного сопротивления рабочих электролитов конденсаторов этой группы в их состав вводят легколетучие растворители (этиловый спирт, метилгликоль). Вследствие этого изменение характеристик морозостойких конденсаторов в плохо уплотненных корпусах при длительной эксплуатации, в особенности при повышенной температуре, происходит быстрее. Помимо уменьшения емкости и возрастания тангенса угла потерь после

длительной эксплуатации, испарение летучих компонентов приводит к потере конденсаторами морозостойкости. На рис. 91 приведена зависимость емкости и тангенса угла потерь от температуры для конденсатора в корпусе с плохим уплотнением сразу после изготовления и после 200 час. испытания в термостате при $+60^\circ\text{C}$. Из рисунка видно, насколько ухудшились характеристики конденсаторов при низких температурах после непродолжительной эксплуатации.

Другим проявлением испарения летучих компонентов из рабочего электролита является ухудшение частотной зависимости емкости и тангенса угла потерь после некоторого времени эксплуатации.

В табл. 44 приведен ход изменения зависимости емкости и тангенса угла потерь от частоты для конденсаторов емкостью 10 мкф на рабочее напряжение 50 в в корпусах с плохим уплотнением после испытания их номинальным рабочим напряжением при $+60^\circ\text{C}$ в течение различных промежутков времени (по данным И. И. Морозова).

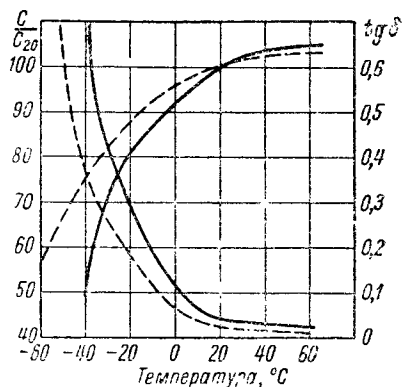


Рис. 91. Зависимость емкости и тангенса угла потерь от температуры для сухого электролитического конденсатора с плохим уплотнением (сразу после изготовления и через 200 час. эксплуатации при 60°C)

Прерывистые кривые — сразу после изготовления; сплошные — через 200 час. эксплуатации при $+60^\circ\text{C}$

Таблица 44

Зависимость емкости и тангенса угла потерь от частоты после испытания под номинальным напряжением при $+60^\circ\text{C}$ для конденсаторов с плохим уплотнением

Частота, гц	До испытания		Через 28 час.		Через 64 час.		Через 112 час.		Через 180 час.	
	ем- кость, мкф	tg δ	ем- кость, мкф	tg δ	ем- кость, мкф	tg δ	ем- кость, мкф	tg δ	ем- кость, мкф	tg δ
50	12,7	0,09	12,6	0,19	10,7	0,26	8,9	0,35	5,4	0,38
100	12,3	0,11	12,5	0,23	10,2	0,32	7,9	0,47	5,2	0,56
500	11,4	0,20	10,1	0,35	9,1	0,52	6,0	1,10	4,2	1,60
1 000	10,8	0,25	9,6	0,38	8,4	0,76	5,5	1,90	3,4	2,80
4 000	9,7	0,49	8,7	0,75	7,6	1,50	3,9	4,10	2,2	7,00
8 000	9,2	0,74	8,4	1,40	7,4	2,60	3,5	7,50	2,0	10,30
12 000	8,7	0,99	8,0	2,00	6,5	3,40	3,0	9,60	1,7	14,40
16 000	8,1	1,30	7,5	2,30	6,0	3,80	2,5	11,30	1,4	15,90
20 000	7,5	1,60	6,8	2,60	5,6	4,20	2,2	12,40	1,1	17,00

Испытания конденсаторов в хорошо уплотненных или герметизированных корпусах в таких же условиях показывают, что даже через 2000 час. они очень незначительно изменяют температурную и частотную зависимость емкости и тангенса угла потерь.

Однако и в морозостойких конденсаторах в тщательно герметизированных корпусах при более длительной эксплуатации, и в особенности при повышенных температурах, наблюдается постепенное уменьшение емкости, увеличение тангенса угла потерь и ухудшение температурной и частотной зависимости этих величин. Эти изменения связаны с постепенным перераспределением рабочего электролита между прокладками и материалами, изолирующими секцию от корпуса.

Бумажные тампоны, укрепляющие секцию в корпусе, прокладки, изолирующие секцию от корпуса, заливные массы с течением времени поглощают жидкие компоненты рабочего электролита из прокладок, увеличивая сопротивление последних, что ведет к ухудшению температурной и частотной зависимости емкости и тангенса угла потерь конденсаторов. Изменения такого характера резко ускоряются при повышении температуры окружающей среды.

При использовании паяных герметизированных корпусов приходится считаться также с тем, что вследствие выделения газов при прохождении тока в электролитическом конденсаторе, давление внутри корпуса повышается и через более или менее длительный промежуток времени достигает таких значений, при которых пробивается клапан или нарушается герметичность по паяному шву. После нарушения герметичности корпуса характеристики конденсатора быстро ухудшаются, вследствие чего срок службы конденсатора следует оценивать временем, в течение которого в эксплуатационных условиях корпус конденсаторов остается герметичным.

Испытания показывают, что в современных герметизированных конденсаторах нарушения герметичности корпусов начинаются через 3000—4000 час. эксплуатации при температуре $+60^{\circ}\text{C}$ под полным рабочим напряжением постоянного и переменного токов. Это время и следует считать сроком службы герметизированных электролитических конденсаторов в наиболее неблагоприятных условиях.

Таким образом, применение герметизированных корпусов, в особенности для морозостойких электролитических конденсаторов, является необходимым условием сохранения их характеристик в течение длительного времени при эксплуатации в условиях повышенной температуры или повышенной влажности.

§ 4. Изменения характеристик электролитических конденсаторов при длительном хранении

При длительном хранении электролитических конденсаторов без включения под напряжение имеют место такие же процессы изменения в составе рабочего электролита, связанные с перераспределением и испарением летучих компонентов или поглощением воды, как и при длительной эксплуатации. Вызванные этими процессами изменения характеристик электролитических конденсаторов аналогичны тем изменениям, которые происходят при длительной эксплуатации.

Скорость изменения температурной и частотной зависимости емкости и тангенса угла потерь сухих электролитических конденсаторов при длительном хранении также в сильной степени зависит от условий хранения и степени уплотнения секций в корпусе.

Однако наряду с изменениями температурной и частотной зависимости емкости и тангенса угла потерь, при длительном хранении электролитических конденсаторов без включения под напряжение наблюдается также и возрастание тока утечки.

Возрастание тока утечки при длительном бездействии электролитических конденсаторов представляет собой специфическую их особенность и является следствием того, что рабочие электролиты в зависимости от их состава и консистенции в большей или меньшей мере взаимодействуют с оксидным слоем на алюминии, частично растворяя его и заполняя имеющиеся и возникающие в нем поры.

Процессы ослабления оксидного слоя на аноде, вызывающие увеличение тока утечки после длительного хранения, принято называть „расформовкой“.

На рис. 92 приведен характер зависимости тока утечки от времени для электролитических конденсаторов с жидким электролитом (а), сухих морозостойких конденсаторов с мало вязким рабочим электролитом (б) и сухих конденсаторов с вязким рабочим электролитом (в) сразу после их изготовления и после продолжительного хранения без включения под напряжение.

На этом рисунке по оси ординат отложено изменение тока утечки в процентах по отношению к его значению, устанавливающемуся через 10 мин. после включения свежизготовленных конденсаторов под номинальное напряжение постоянного тока, а по оси абсцисс время, протекшее после включения под напряжение.

Как видно из рисунка, наибольшее возрастание тока утечки при длительном бездействии и наиболее медленное его восстановление имеет место в конденсаторах с жидким электро-

литом; сухие морозостойкие конденсаторы имеют несколько лучшие в этом смысле характеристики, а сухие конденсаторы с вязким рабочим электролитом — еще лучшие.

Такое соотношение скорости „расформовки“ и восстановления после длительного бездействия показывает влияние вязкости рабочих электролитов на процесс их взаимодействия с оксидным слоем на алюминии.

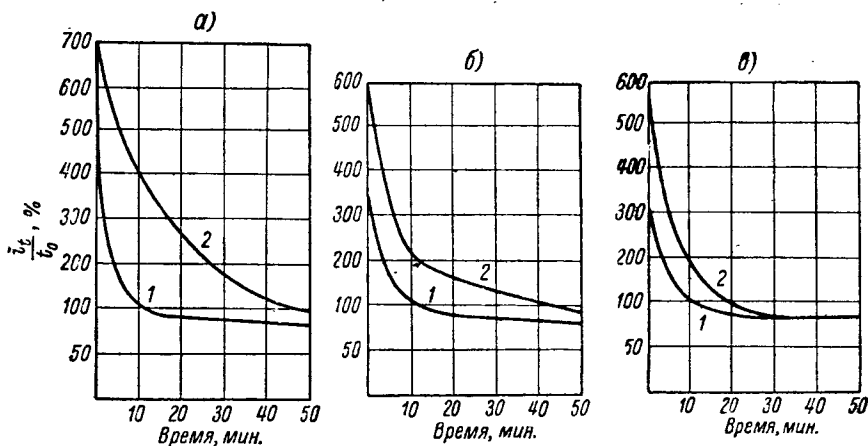


Рис. 92. Зависимость тока утечки от времени сразу после изготовления (1) и после длительного бездействия (2) для конденсаторов с жидким электролитом (а), морозостойких сухих конденсаторов (б) и сухих конденсаторов с вязким электролитом (в)

Следует указать, что присутствие загрязнений в анодном алюминии, прокладках или рабочем электролите, а также повышенная кислотность или щелочность рабочих электролитов резко ускоряют процессы „расформовки“ и могут привести к тому, что при включении электролитического конденсатора под напряжение после длительного бездействия ток утечки имеет настолько большие значения и так медленно спадает, что конденсатор выходит из строя из-за нарушения теплового равновесия.

Температура среды, в которой производится хранение электролитических конденсаторов, также весьма резко влияет на скорость „расформовки“.

Испытания, проведенные на электролитических конденсаторах с жидким электролитом, показали, что 1 час хранения при температуре 80—85° С по степени возрастания тока утечки приблизительно эквивалентен 1 месяцу хранения при температуре 20° С. Соответственно этому для проверки устойчивости

электролитических конденсаторов при длительном хранении часто пользуются измерением скорости спада тока утечки со временем после непродолжительного выдерживания конденсаторов при температуре 80—85° С.

Как показали исследования И. И. Морозова, на скорость „расформовки“ оказывает резкое влияние и проникновение воды в секцию сухого электролитического конденсатора. В связи с этим на изменение характеристик электролитических конденсаторов при длительном хранении их оказывает весьма значительное влияние способ уплотнения корпусов конденсаторов.

В табл. 45 и 46 приведены полученные Морозовым зависимости тока утечки от времени для конденсаторов в плохо уплотненных корпусах и в герметизированных корпусах после длительного хранения их в естественных климатических условиях и в камере влажности.

Таблица 45

Зависимость тока утечки от времени для конденсатора емкостью 10 мкф на рабочее напряжение 450 в в корпусе с плохим уплотнением после длительного хранения в условиях естественного климата и в атмосфере высокой влажности

Время после включения, мин.	Ток утечки, мк				
	до испытаний,	после пребывания в естественных климатических условиях в течение		после пребывания в камере влажности в течение	
		50 сут.	100 сут.	31 сут.	72 сут.
0,25	1,9	4,2	19	18	35
0,5	1,6	3,3	15	14	30
1	1,2	2,45	10	9	25
2	0,72	1,6	5,5	5	27
4	0,52	1,1	4,0	3,5	30
6	0,44	0,92	2,5	2,5	36
10	0,4	0,81	1,8	1,6	45
					и растет

Данные табл. 45 и 46 достаточно ясно показывают влияние уплотнения корпусов на стабильность тока утечки при длительном хранении электролитических конденсаторов в условиях повышенной влажности.

Сопоставляя данные, приведенные в настоящем параграфе, следует отметить, что электролитические конденсаторы заметно ухудшают свои характеристики при длительном хранении. Наиболее быстрый рост тока утечки при бездействии наблюдается в

Таблица 46

**Зависимость тока утечки от времени для конденсатора емкостью 16 мкф
на рабочее напряжение 120 в в герметизированном корпусе
после длительного хранения в условиях естественного климата
и в атмосфере высокой влажности**

Время после включения, мин.	Ток утечки, ма					
	до испытаний	после пребывания в естествен- ных климатических условиях в течение		после пребывания в камере влажности в течение		
		50 сут.	100 сут.	30 сут.	74 сут.	170 сут.
0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,32	0,385
0,5	0,20	0,205	0,215	0,220	0,26	0,31
1	0,14	0,145	0,150	0,160	0,180	0,220
2	0,11	0,115	0,120	0,130	0,140	0,160
4	0,085	0,09	0,095	0,100	0,105	0,110
6	0,070	0,070	0,075	0,080	0,082	0,085
10	0,050	0,050	0,057	0,060	0,062	0,064

конденсаторах с жидким электролитом и в сухих морозостойких конденсаторах. Проникновение воды в сухие электролитические конденсаторы резко ускоряет изменение тока утечки при длительном бездействии и в конденсаторах на высокие рабочие напряжения уже через короткий промежуток времени может привести к таким изменениям, которые вызовут при включении конденсатора прогрессирующий разогрев и выход из строя. Вследствие этого электролитические конденсаторы в плохо уплотненных корпусах должны храниться в сухих помещениях. Конденсаторы в герметизированных корпусах допускают длительное хранение и в условиях повышенной влажности.

Повышение температуры при хранении ускоряет процессы, вызывающие возрастание тока утечки. Вследствие этого хранение электролитических конденсаторов всех типов должно производиться при возможно более низкой температуре.

Современные сухие электролитические конденсаторы в хорошо уплотненных или герметизированных корпусах, при условии их хранения при температуре, не превышающей 20—25° С, сохраняют работоспособность и достаточно хорошие характеристики после нескольких лет бездействия.

Для предупреждения значительной расформовки при длительном складском хранении весьма полезно периодически (1 раз в 2—3 месяца) включать электролитические конденсаторы на короткое время под номинальное рабочее напряжение постоянного тока.

*Глава двенадцатая***МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ
КОНДЕНСАТОРОВ****§ 5. Общие условия измерения характеристик
электролитических конденсаторов**

Главными параметрами, характеризующими качество электролитических конденсаторов, являются: ток утечки, емкость и тангенс угла потерь.

Специфические особенности электролитических конденсаторов, отличающие их от конденсаторов других типов, требуют особого подхода к измерению этих величин.

Поскольку ток утечки электролитических конденсаторов сильно зависит от времени, прошедшего с момента наложения напряжения и величины наложенного напряжения, для получения сравнимых результатов следует производить измерения при вполне определенных условиях.

Обычно принято характеризовать электролитический конденсатор величиной тока утечки, устанавливающегося через определенный промежуток времени после наложения на конденсатор номинального рабочего напряжения постоянного тока. Действующие в СССР технические условия и ГОСТ предусматривают измерение тока утечки через 10 мин. после наложения на конденсатор напряжения.

При проверке конденсаторов в производственных условиях нет необходимости выжидать установления тока в течение 10 мин. Если конденсаторы незадолго перед измерениями проходили вторичную формовку или включались на номинальное рабочее напряжение, ток утечки спадает до установившихся значений гораздо быстрее, и отсчет его значений обычно может быть произведен через 10—30 сек. после включения конденсатора под напряжение.

При проверке конденсаторов, хранившихся без включения под напряжение в течение нескольких дней в целях экономии времени при измерении тока утечки, их предварительно включают группами на 10 мин. под номинальное рабочее напряжение, а затем, переключая по одному к измерительной установке, отсчитывают ток утечки через несколько секунд после включения.

При измерениях емкости и тангенса угла потерь полярных электролитических конденсаторов необходимо учитывать их униполярную электропроводность и зависимость тангенса угла потерь от напряженности постоянного и переменного поля в диэлектрике.

Для получения сравнимых результатов измерения емкости и тангенса угла потерь электролитических конденсаторов обычно производят при напряжениях постоянного и переменного токов, близких к напряжениям, действующим в эксплуатационных условиях.

Так, например, емкость и тангенс угла потерь конденсаторов на рабочее напряжение 450 в, для которых допускается пульсация с амплитудой 45 в при частоте 50 гц, должны измеряться при наложении на конденсаторы поляризирующего напряжения постоянного тока в 405 в и напряжения переменного тока в 45 в.

Соблюдение установленного техническими условиями соотношения напряжений постоянного и переменного токов особенно важно при измерениях тангенса угла потерь электролитических конденсаторов, так как эта величина существенно зависит от напряженности постоянного и переменного поля в оксидном слое.

Емкость электролитических конденсаторов определяется толщиной оксидного слоя и практически не зависит от напряженности постоянного и переменного поля, вследствие чего при измерении емкости можно произвольно установить соотношение и величину напряжений постоянного и переменного тока, соблюдая только следующие условия: амплитуда пульсации не должна превосходить величины поляризирующего напряжения, сумма поляризирующего напряжения и амплитуды пульсации не должна превосходить величины номинального рабочего напряжения и величина напряжения пульсации должна быть ограничена так, чтобы за время измерения не имело места изменение емкости из-за нагревания конденсатора и формовки катода.

При низких напряжениях переменного тока (порядка 2–3 в), при которых естественный оксидный слой сохраняет запорное действие для переменного тока в отрицательный полупериод, емкость полярных электролитических конденсаторов может измеряться и без наложения поляризирующего напряжения.

Поскольку ток утечки, емкость и тангенс угла потерь электролитических конденсаторов сильно зависят от температуры, перед измерениями конденсаторы должны быть достаточно долго выдержаны при той температуре, при которой требуется определить их характеристики.

§ 6. Измерения тока утечки

Сопротивление изоляции электролитических конденсаторов относительно низко, вследствие чего при номинальном рабочем напряжении через конденсатор протекают довольно значитель-

ные токи утечки. Обычный интервал значений токов утечки, подлежащих измерениям при проверке промышленных типов электролитических конденсаторов, составляет от 0,01 до 10 ma , вследствие чего для таких измерений могут быть использованы чувствительные стрелочные миллиамперметры.

Измерения тока утечки производятся при наложении на конденсатор, соединенный последовательно с миллиамперметром, заданного напряжения постоянного тока. В качестве источника питания измерительной схемы могут быть использованы аккумуляторная батарея или ламповый выпрямитель.

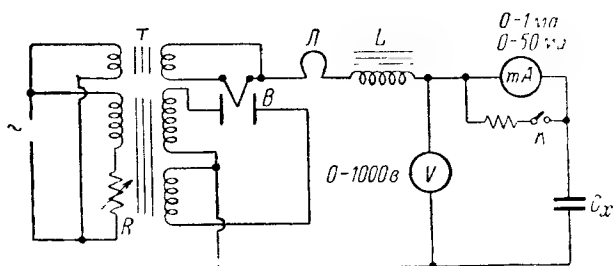


Рис. 93. Схема для измерения тока утечки

Типичная схема для измерения тока утечки представлена на рис. 93. На этой схеме: T — трансформатор, R — переменное сопротивление, B — выпрямительная лампа, $Л$ — сигнальная лампа накаливания, L — катушки индуктивности, V — вольтметр постоянного напряжения, mA — двухшкальный миллиамперметр на 0 — 1 и 0 — 50 ma , K — ключ шунта миллиамперметра, C_x — испытуемый электролитический конденсатор.

При измерениях тока утечки изменением сопротивления R устанавливается нужное напряжение на конденсаторе C_x , которое отсчитывается по вольтметру V .

Ток утечки измеряется миллиамперметром mA при замкнутом ключе шунта K . Если по истечении установленного времени ток утечки снизится до значений, которые не могут быть отсчитаны по грубой шкале миллиамперметра, то при помощи ключа K цепь шунта размыкается, и производится точный отсчет тока утечки.

При включении в установку дефектных конденсаторов с очень низким сопротивлением изоляции загорается сигнальная лампа $Л$.

Эта же установка может быть использована для измерения напряжения регулирования в электролитических конденсаторах регулирующего типа. В этом случае грубая шкала миллиамперметра mA (при замкнутом ключе K) должна быть расши-

рена до интервала 0—100 *ма*. При измерении напряжения регулирования напряжение на конденсаторе повышается до тех пор, пока сила тока не достигает заданного значения (50—60 *ма*). Напряжение, при котором сила тока достигает этого значения, отсчитывается по вольтметру *V*.

§ 7. Измерения емкости и тангенса угла потерь

Для измерения емкости и тангенса угла потерь электролитических конденсаторов применяются мостовые схемы. При выборе мостовой схемы для измерения электролитических конденсаторов следует учитывать необходимость перекрытия весьма широкого интервала по значениям емкости и тангенса угла потерь. Из большого числа возможных мостовых схем наиболее широкое применение получила схема поляризованного моста, изображенная на рис. 94.

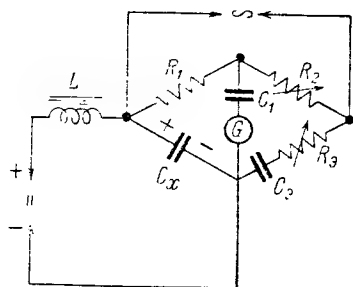


Рис. 94. Схема поляризованного моста для измерения емкости и тангенса угла потерь

На этом рисунке: C_x — испытуемый электролитический конденсатор, C_2 — эталонный конденсатор, R_3 — переменное сопротивление, R_1 — постоянное сопротивление, R_2 — переменное сопротивление, L — катушка индуктивности, C_1 — блокирующий конденсатор и G — индикатор.

При измерениях на конденсатор C_x подается поляризующее напряжение постоянного тока U_+ , а на мост напряжение переменного тока U_- , причем желательно, чтобы U_+ и U_- могли варьироваться в широких пределах. В цепь источника постоянного тока включается катушка индуктивности для того, чтобы блокировать его от переменного тока. Поскольку катушка индуктивности приключена параллельно к ветви моста, в которую включен конденсатор C_x , индуктивность катушки L должна быть выбрана так, чтобы соблюдалось условие:

$$\omega L \gg \frac{1}{\omega C_A}.$$

Обычно емкость электролитических конденсаторов не бывает меньше 2 *мкф*, и измерения производятся при частоте 50 *гц*.

Для того чтобы в этих условиях достаточно хорошо блокировать источник постоянного напряжения и не внести по-

грешности в измерение емкости, необходимо, чтобы индуктивность катушки L была не менее 1000 гн.

В цепь индикатора включается последовательно конденсатор C_1 , предназначенный для того, чтобы блокировать постоянный ток в плече R_1 .

В качестве эталонного конденсатора C_2 должен быть использован конденсатор, практически не имеющий потерь.

Если учесть, что в лучших электролитических конденсаторах тангенс угла потерь имеет значение не менее 0,02, то эталонный конденсатор с тангенсом угла потерь меньше 0,0005 не приведет к сколько-нибудь заметной погрешности в измерениях. Вследствие этого в мостах для электролитических конденсаторов в качестве эталонных конденсаторов с успехом применяются конденсаторы с диэлектриком из стирофлексной пленки. Такие конденсаторы отличаются малым температурным коэффициентом емкости, высокой стабильностью емкости во времени и имеют тангенс угла потерь, не превосходящий 0,0002–0,0003.

Условия равновесия моста, изображенного на рис. 94, могут быть выражены уравнением:

$$\frac{R_1}{R_x - j \frac{1}{\omega C_x}} = \frac{R_2}{R_g - j \frac{1}{\omega C_g}}, \quad (80)$$

где

R_x — последовательное эквивалентное сопротивление потерь электролитического конденсатора и

C_x — последовательная емкость электролитического конденсатора.

После простых преобразований это уравнение приводится к виду:

$$R_1 R_g - R_2 R_x - j \left(\frac{R_1}{\omega C_g} - \frac{R_2}{\omega C_x} \right) = 0. \quad (81)$$

Приравнявая вещественную и мнимую части уравнения (81) нулю, получим:

$$C_x = C_g \frac{R_2}{R_1} \quad (82)$$

и

$$R_x = R_g \frac{R_1}{R_2}. \quad (83)$$

Тангенс угла потерь конденсатора выражается через последовательную емкость и последовательное сопротивление уравнением:

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_x R_x. \quad (84)$$

Подставляя в это уравнение значения C_x и R_x из уравнений (82) и (83), получим:

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_s R_s. \quad (85)$$

Как видно из уравнений (82) и (85), C_x при постоянном R_1 пропорционально R_2 и $\operatorname{tg} \delta$ пропорционален R_s .

Это обстоятельство позволяет градуировать в мостах для измерения электролитических конденсаторов переменное сопротивление R_2 в единицах емкости, а переменное сопротивление R_s — в единицах тангенса угла потерь.

В качестве индикатора в мостах для измерения электролитических конденсаторов применяются: ламповый вольтметр, стрелочный прибор постоянного тока, включенный через сухой выпрямитель, или электронная лампа — „магический глаз“.

Для повышения чувствительности моста индикатор часто включается через усилитель.

Измерения емкости и тангенса угла потерь электролитических конденсаторов обычно производятся при частоте 50 гц.

Мосты для электролитических конденсаторов должны обеспечивать измерения емкости в интервале от 1 до 5000 мкф.

Если учесть необходимость определения тангенса угла потерь и при низких температурах, то интервал значений тангенса угла потерь, подлежащий измерениям на мосте, будет составлять от 0,01 до 5.

Для того чтобы сохранить достаточно высокую точность измерений в столь широком интервале значений емкости и тангенса угла потерь, мосты для электролитических конденсаторов делают многодиапазонными. С этой целью употребляют несколько эталонных конденсаторов с различными значениями емкости, каждый из которых может включаться в плечо моста при помощи специального переключателя диапазона. Изменение емкости эталонного конденсатора C_s , как видно из уравнений (82) и (85), изменяет диапазон измерений емкости и тангенса угла потерь пропорционально емкости эталонного конденсатора.

Изменение диапазона измерений по емкости может быть достигнуто также при постоянной емкости эталонного конденсатора путем применения набора сопротивлений R_1 , включаемых в схему моста диапазоным переключателем. Такие мосты также применяются для измерений электролитических конденсаторов, однако они обычно допускают измерение тангенса угла потерь в более узком интервале.

В целях упрощения и ускорения испытаний электролитических конденсаторов мостовые схемы для измерений емкости и тангенса угла потерь по схеме рис. 94 обычно комбинируют

со схемой рис. 93, используя один и тот же источник постоянного тока для измерения тока утечки и поляризации электролитического конденсатора при измерениях емкости и тангенса угла потерь.

Такие комбинированные установки представляют значительные удобства, позволяя на одном приборе измерить все основные характеристики электролитического конденсатора.

В условиях массового производства при установившейся технологии и налаженном пооперационном контроле часто можно ограничиться для всех выпускаемых конденсаторов только проверкой емкости, а тангенс угла потерь измерять выборочно на определенной части конденсаторов каждой партии.

Для быстрых измерений емкости мостовые схемы не представляют достаточных удобств, так как требуют некоторого времени для установления равновесия.

Вследствие этого для таких измерений могут применяться простые схемы, в которых емкость определяется по силе переменного тока, протекающего через конденсатор при наложении на него переменного напряжения определенной величины.

Для определения емкости по этому способу применяют устройство, схематически изображенное на рис. 95. На этом рисунке: T — трансформатор, C — испытуемый электролитический конденсатор, mA — миллиамперметр переменного тока и P — предохранитель.

Сила тока через конденсатор

$$I = \frac{U_{\sim}}{Z},$$

где U_{\sim} — величина напряжения переменного тока и $Z = \frac{1}{\omega C_{эфф}}$; поэтому

$$C_{эфф} = \frac{I}{U_{\sim} \omega}. \quad (86)$$

Таким образом, при постоянном значении напряжения переменного тока и определенной частоте эффективная емкость конденсатора пропорциональна силе тока, вследствие чего шкала миллиамперметра может быть градуирована в единицах емкости.

Из приведенных данных видно, что рассматриваемый метод позволяет измерять эффективную емкость конденсатора.

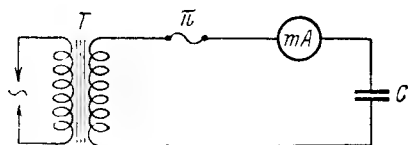


Рис. 95. Схема для измерения эффективной емкости

Для того чтобы оценить, в какой мере эффективная емкость $C_{эфф}$ отличается от последовательной емкости C_r , измеряемой на мостовой схеме рис. 94, следует иметь в виду, что

$$C_{эфф} = \frac{C_r}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}}. \quad (23a)$$

Поскольку тангенс угла потерь современных электролитических конденсаторов при температуре выше $20-25^\circ\text{C}$ и частоте 50 гц не превосходит 0,15, эффективная емкость отличается от емкости, измеренной на мосте, не более чем на 1%. Если учесть, что допуск по емкости для электролитических конденсаторов имеет значение от -20 до $+50\%$, такое отклонение может быть признано несущественным, вследствие чего рассматриваемый метод вполне пригоден для быстрых измерений емкости в условиях массового производства.

Поскольку измерения по этому методу производятся на переменном токе, величина напряжения должна быть выбрана настолько низкой, чтобы в отрицательный полупериод естественный оксидный слой на катоде был в состоянии запирающий ток. Положительный результат при таких измерениях получается, если напряжение переменного тока не превосходит $2-3$ в.

Это ограничение может быть снято, если при измерениях емкости предусмотреть наложение на электролитический конденсатор поляризующего напряжения постоянного тока.

Для измерений емкости таким способом может быть использована схема рис. 96. На этом рисунке: T_1 и T_2 — трансформаторы, R_1 и R_2 — переменные сопротивления, B — выпрямительная лампа, L — сигнальная лампа накаливания, L — катушка индуктивности, V — вольтметр постоянного напряжения, V_{\sim} — вольтметр переменного напряжения, mA — миллиамперметр переменного тока, C — конденсатор большой емкости с диэлектриком из пропитанной бумаги или стирофлекса, блокирующий постоянный ток, C_x — испытуемый электролитический конденсатор и P — предохранитель.

Как видно из рис. 96, на электролитический конденсатор может быть подано регулируемое напряжение постоянного тока, величина которого измеряется по вольтметру V , и регулируемое напряжение переменного тока, величина которого определяется по показаниям вольтметра V_{\sim} . Однако, поскольку емкости конденсаторов C_v и C включены последовательно, величина напряжения переменного тока, приложенного к элек-

¹ См. главу пятую.

тролитическому конденсатору, устанавливается из соотношения:

$$U_{\sim} = \frac{E_{\sim} C}{\omega (C - C_x)},$$

где

E_{\sim} — показания вольтметра переменного тока и
 ω — круговая частота.

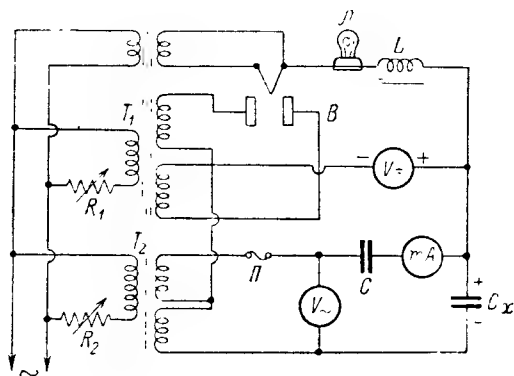


Рис. 96. Схема для измерения эффективной емкости при наложении на конденсатор поляризующего напряжения

Сила тока I , показываемая миллиамперметром mA , может быть определена уравнением:

$$I = \omega \frac{CC_x}{C + C_x} E_{\sim}.$$

Если решить это уравнение относительно C_x , то получим:

$$C_x = \frac{IC}{\omega E_{\sim} C - I}. \quad (87)$$

Из уравнения (87) видно, что эффективная емкость электролитического конденсатора C_x , при постоянном значении напряжения переменного тока, однозначно связана с силой тока I .

Вследствие этого шкала миллиамперметра mA может быть градуирована в единицах емкости и рассматриваемый метод может быть использован для прямого измерения эффективной емкости электролитических конденсаторов.

Применение этого метода имеет тот недостаток, что сколь угодно точные результаты могут быть получены, когда

$$C \gg C_x.$$

Вследствие этого в приборах на широкий интервал емкостей приходится применять блокирующие конденсаторы очень большой емкости, что увеличивает габариты и повышает стоимость установки.

Измерения емкости и тангенса угла потерь неполярных электролитических конденсаторов и электролитических конденсаторов переменного тока выполняются теми же методами, что и измерения полярных электролитических конденсаторов. При этих измерениях наложение на конденсаторы поляризующего напряжения постоянного тока не является обязательным.

В существующей практике испытаний электролитических конденсаторов измерение тангенса угла потерь производят только при комнатной температуре. О морозостойкости электролитического конденсатора судят по изменениям последовательной емкости при наиболее низком значении рабочей температуры.

Как было показано в пятой главе, измерение только последовательной емкости при низких температурах не может полностью характеризовать конденсатор, так как при одинаковом изменении последовательной емкости тангенс угла потерь может иметь различные значения. Вследствие этого для полной характеристики морозостойкости электролитических конденсаторов при низких температурах должны быть определены две величины: последовательная емкость и тангенс угла потерь.

Однако, поскольку согласно уравнению (23а) эффективная емкость учитывает изменения последовательной емкости и тангенса угла потерь, можно достаточно полно характеризовать морозостойкость электролитического конденсатора измерением только эффективной емкости при низких температурах.

Если учесть простоту и скорость измерения эффективной емкости по сравнению с измерениями последовательной емкости и тангенса угла потерь на мостовых схемах, то станет очевидным преимущество этого метода.

В этой связи методы прямого измерения эффективной емкости могут стать основными при промышленных испытаниях электролитических конденсаторов.

§ 8. Эксплуатационные испытания электролитических конденсаторов

Важнейшими эксплуатационными испытаниями являются испытания, при которых наблюдаются изменения основных электрических характеристик конденсаторов при длительном воздействии напряжения постоянного и переменного токов в различных условиях окружающей среды.

Такие испытания позволяют определять влияние качества материалов, технологии и конструкции конденсаторов на ско-

рость изменения характеристик и срок службы в различных условиях эксплуатации.

Обычно эксплуатационные испытания ведут при наложении на электролитические конденсаторы регулируемого напряжения постоянного и переменного токов.

Для таких испытаний группы конденсаторов на одинаковое рабочее напряжение включаются в схему, изображенную на

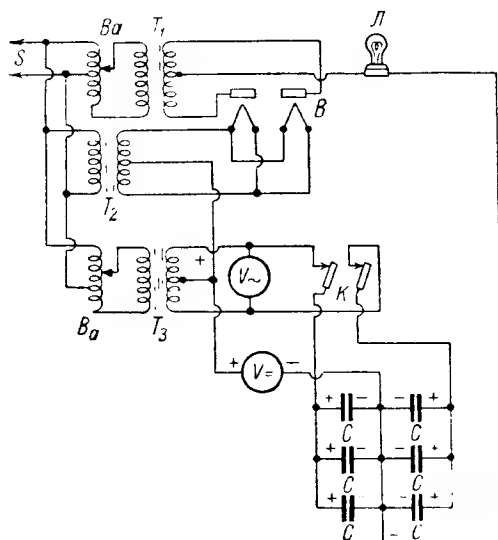


Рис. 97. Схема для испытания электролитических конденсаторов пульсирующим напряжением

рис. 97. На этом рисунке: T_1 , T_2 и T_3 — трансформаторы, Ba автотрансформаторы, регулирующие напряжения постоянного и переменного токов, B — выпрямительная лампа, $Л$ — сигнальная лампа накаливания, $V_{=}$ — вольтметр постоянного напряжения, V_{\sim} — вольтметр переменного напряжения, K — рубильник, включающий конденсаторы в цепь переменного тока, и C — группы испытуемых электролитических конденсаторов.

При испытаниях электролитические конденсаторы включаются группами одинаковой емкости, как показано на рис. 97, в цепь переменного тока последовательно.

Вследствие этого величина наложенного на каждую группу напряжения переменного тока равна половине значения, показываемого вольтметром V_{\sim} . Напряжение постоянного тока, наложенное на каждую группу конденсаторов, измеряется вольтметром $V_{=}$. Сигнальная лампа $Л$ служит индикатором

короткого замыкания в группах испытуемых конденсаторов и защищает в случае пробоя источник постоянного тока.

Для проведения длительных испытаний в различных условиях окружающей среды группы электролитических конденсаторов, включенных по схеме рис. 97, устанавливаются в термостаты или камеры влажности с заданными контролируемыми режимами по температуре и влажности.

Периодически конденсаторы отключаются и вынимаются из установок для проведения всесторонних испытаний, в которых определяются изменения тока утечки, тангенса угла потерь, морозостойкости, а также сохранность уплотнения, целостность клапанов и т. п.

По результатам таких испытаний и наблюдениям за стабильностью параметров конденсаторов при хранении делаются выводы об уровне технологии, качестве конструкций и сроке службы конденсаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Закре́йм и Г. Д. Николаева, Динамическая формовка алюминия для электролитических конденсаторов, ИЭСТ, 1938, № 7, стр. 57.
2. В. Т. Ренне и Л. Г. Шляхтер, Исследование процесса оксидирования алюминиевых анодов для электролитических конденсаторов, ЖТФ, 1936, т. 6, вып. 10, стр. 1705.
3. А. Гюнттершульце и Г. Бетц, Электролитические конденсаторы, Оборонгиз, 1938.
4. Г. В. Акимов, Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина, Исследование процесса анодной обработки самолетных деталей из алюминиевых сплавов. Сборник статей „Ускоренные методы защиты изделий от коррозии“, Изд. АН СССР, 1946, стр. 7.
5. „Исследования по коррозии металлов“, Сборник статей, изд. АН СССР, 1951, статьи Н. Д. Томашова и М. Н. Тюкиной, Исследование процессов анодного окисления алюминия в серной кислоте, стр. 110; М. Н. Тюкиной и Н. Д. Томашова, Электрохимическое исследование анодных пленок на алюминии, стр. 126; Н. Д. Томашова и А. В. Бялобжеского. О некоторых закономерностях роста анодной окисной пленки на алюминии в растворе серной кислоты, стр. 136.
6. П. Д. Данков, А. А. Кочетков и Н. А. Шишаков, Оксидные пленки на металлах, Изв. АН СССР, 1942, № 5, стр. 274.
7. Mahl, Korrosion und Metallschütze, 1941, 1.
8. W. G. Burgers, A. Claassen u. J. Zernike, Zs. f. Phys., 1932, H. 9 u. 10, стр. 593.
9. E. J. W. Verwey, Zs. f. Kristallographie, 1935, 91, стр. 65.
10. П. Д. Данков и Д. В. Игнатов, Структура оксидных пленок, возникающих в кислородном газовом разряде, ДАН СССР, 1946, т. 54, стр. 235.
11. Д. В. Игнатов, Структура катодных пленок на алюминии, возникающих в газовом разряде, ДАН СССР, 1946, т. 54, стр. 331.
12. Д. В. Игнатов, Электронографическое исследование оксидных пленок, возникающих на алюминии в газовом электрическом разряде, Труды Всесоюзного совещания по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов, 1949, стр. 333, Машгиз.
13. Р. М. Фридланд и Б. В. Дерягин, Измерение показателя преломления тонких пленок окиси алюминия, ЖТФ, 1946, т. 16, вып. 3, стр. 365.
14. Б. В. Дерягин и Р. М. Фридланд, О толщине пленки окисла, образующегося на алюминии при его формовке в электролитах 1-й группы, ЖТФ, 1948, т. 18, вып. 11, стр. 1443.
15. G. Just, Zs. f. Phys., 1933, H. 82, стр. 119.
16. С. С. Гутин, Исследование электрических свойств тонких оксидных пленок методом газоразрядной плазмы, ЖТФ, 1950, т. 20, вып. 10, стр. 1210.
17. А. Добиаш, Л. Крамп и О. Лебединская, Zs. f. Phys., 1930, H. 61, стр. 852.
18. A. Simon u. O. Jauch, Zs. f. Elektrochemie. 1935, 41, стр. 739.
19. В. Ф. Миткевич, Применение алюминиевого конденсатора для

получения поящей вольтовой дуги, Ж. Русск. физ.-хим. Об-ва, часть физ., 1902, 34, стр. 229.

20. Н. П. Богородицкий, А. Иванов, С. Котоусов и Л. Никитин, Электролитические конденсаторы, ИЭСТ, 1934, № 6, стр. 65.

21. А. А. Петровский, Мокрые электролитические конденсаторы, „Радиофронт“, 1937, № 14, стр. 29.

22. А. А. Петровский, Мокрые электролитические конденсаторы, ИЭСТ, 1937, № 8, стр. 40.

23. Л. Н. Закгейм и Г. Д. Николаева, Регулирующие электролитические конденсаторы, ИЭСТ, 1940, № 9.

24. В. Т. Ренне, К постановке производства электролитических конденсаторов, ИЭСТ, 1934, № 2, стр. 67.

25. В. Т. Ренне, Сухой электролитический конденсатор, „Радиофронт“, 1935, № 4, стр. 24; Сухие электролитические конденсаторы, „Электричество“, 1935, № 7, стр. 33.

26. С. С. Гутин и Л. Н. Закгейм, Углекислоаммониевые электролитические конденсаторы, Труды III Всесоюзной конференции по электроизолирующим материалам, Энергоиздат, 1934, стр. 152.

27. В. С. Тверцын, Электролитические конденсаторы, „Говорит СССР“, 1935, № 14.

28. Г. С. Венда, С. С. Гутин и Л. Н. Закгейм, Сухие электролитические конденсаторы на 12, 250 и 400 в рабочего напряжения, ЖТФ, 1935, т. 5, вып. 7, стр. 1255.

29. В. Т. Ренне и Н. Е. Котюков, Электролитические конденсаторы, „Радиофронт“, 1936, № 4, стр. 34.

30. Л. Н. Закгейм и Г. Д. Николаева, Электролитические конденсаторы для пуска однофазных электродвигателей, „Вестн. электропромышленности“, 1936, № 10, стр. 19.

31. В. С. Тверцын и И. И. Морозов, Электролитические конденсаторы переменного тока, ИЭСТ, 1937, № 4, стр. 42.

32. Л. Г. Годес и Л. Н. Закгейм, Электролитические конденсаторы переменного тока, ИЭСТ, 1940, № 7, стр. 62.

33. И. И. Морозов, Характеристики рабочих электролитов электролитических конденсаторов, ИЭСТ, 1941, № 1.

34. C. Wachenhausen, Hochfrequenztechnik und Elektroakustik, 1941, Bd. 57, H. 5.

35. Л. Н. Закгейм, Температурная зависимость емкости электролитических конденсаторов, ЖТФ, 1950, т. XX, вып. 2, стр. 162.

36. С. С. Гутин, Метод повышения морозостойкости электролитических конденсаторов, ЖТФ, 1949, т. XIX, вып. 5, стр. 637.

37. И. И. Морозов, Тепловые потери и тепловой режим в электролитических конденсаторах, ИЭСТ, 1937, № 9.

38. Л. Н. Закгейм, Тепловой расчет электролитического конденсатора, ЖТФ, 1940, т. X, стр. 1762.

39. В. Мак-Адамс, Теплопередача, ОНТИ, 1936.

40. К. И. Черняк, Сборник „Электрическая изоляция“, вып. 1, ОНТИ НКТП, 1937.

41. А. А. Петровский, Исследование алюминия для высоковольтных электролитических конденсаторов, Журнал „Легкие металлы“, 1937, № 10, стр. 24.

42. Ю. С. Ляликов, Физико-химические методы анализа, Металлургиздат, 1951.

42а. Е. Мисловицер, Определение концентрации водородных ионов в жидкостях, Госхимтехиздат, 1932.

43. А. А. Петровский, К вопросу о снижении удельных объемов электролитических конденсаторов, ИЭСТ, 1938, № 4, стр. 50.

44. Л. Г. Годес, Л. Н. Закгейм и А. П. Новоселов, К вопросу об увеличении удельной емкости анодной фольги для электролитических конденсаторов, ИЭСТ, 1939, № 4, стр. 53.
 45. Л. Г. Годес и С. С. Гутин, Электролитические конденсаторы с металлизированной тканью, ЖТФ, 1945, т. XV, вып. 10, стр. 718.
 46. С. С. Гутин, Морозостойкий электролитический конденсатор, ИЭСТ, 1939, № 5, стр. 53.
 47. С. С. Гутин, О рабочем электролите для электролитических конденсаторов, ЖТФ, 1945, т. XV, вып. 10, стр. 725.
 48. M. Whitehead, Bell. Laborat. Record, 1950, № 10, стр. 448.
 49. Foster, General Electr. Rew., 1951, № 10, стр. 30.
 50. Г. А. Жиров, В. Ф. Сафонов и П. Г. Скоморохов, Электролитические конденсаторы и их производство, Оборонгиз, 1940.
 51. Г. А. Жиров, Электрические конденсаторы, применяемые в радиотехнике, Госэнергоиздат, 1950.
 52. В. Т. Ренне, Электрические конденсаторы, Госэнергоиздат, 1952.
 53. P. Mc Knight, Deely, Electrolytic Capacitors, 1938.
-

Редактор *В. Т. Ренне*
Технический редактор *А. А. Забродина*

Сдано в произв. 11/III 1954 г. Подп. к печати
18/VI 1954 г. М-39026. Печ. л. 15,25. Бум. л. 7,625.
Уч.-изд. л. 17. 60×92¹/₁₆. Тираж 5000. Зак. 688.
Цена 9 р. 50 к. в пер.

Типография № 2 Ленгорполиграфиздата.
Ленинград, Социалистическая, 14